

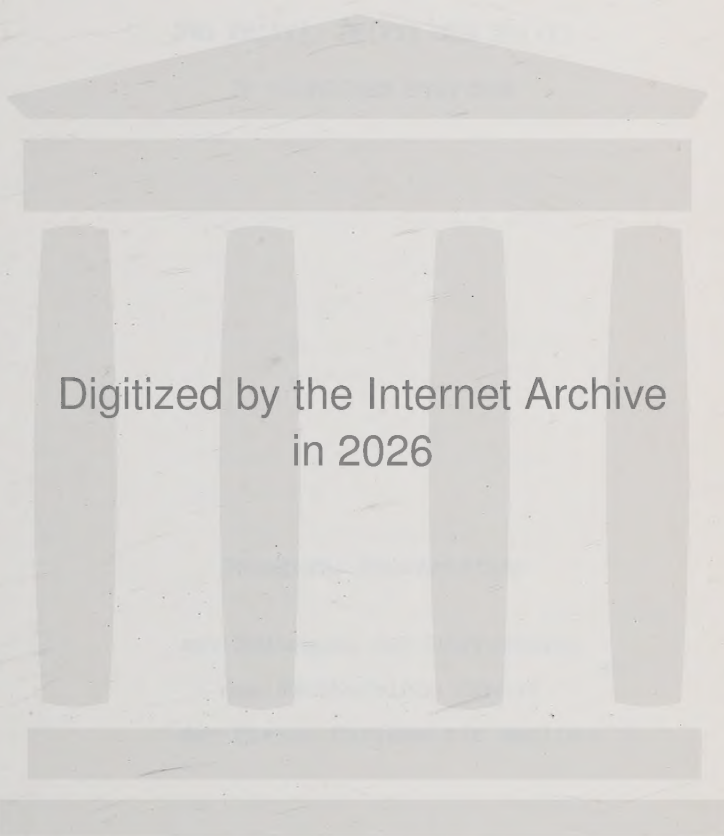
**ELEKTROCHEMISCHES TRANSPORTVERHALTEN
DES PU(IV); PU(VI) UND NP(VI)
IN WÄSSRIGEN SYSTEMEN**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Frank Arndt
aus Berlin

1984





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546612_0003

ELEKTROCHEMISCHES TRANSPORTVERHALTEN
DES PU(IV); PU(VI) UND NP(VI)
IN WÄSSRIGEN SYSTEMEN

Inaugural-DiSSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Frank Arndt
aus Berlin

1. Gutachter : Prof. Dr. Ing. G. Marx
2. Gutachter : Prof. Dr. H. J. Ache

Tag der mündlichen Prüfung : 30. 03. 1984

INHALTSVERZEICHNIS

0	VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE	7
1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	9
2	THEORIE DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT IN ELEKTROLYTLÖSUNGEN	14
2.1	IONENWANDERUNG IM ELEKTRISCHEN FELD	14
2.2	LEITFÄHIGKEITSGLEICHUNGEN DER UNVOLLSTÄNDIGEN FORM	17
2.2.1	LEITFÄHIGKEITSGLEICHUNG FÜR NICHТАSSOZIIERTE ELEKTROLYTE	17
2.2.2	LEITFÄHIGKEITSGLEICHUNG FÜR ASSOZIIERTE ELEKTROLYTE	21
2.3	LEITFÄHIGKEITSGLEICHUNGEN DER VOLLSTÄNDIGEN FORM	22
2.3.1	LEITFÄHIGKEITSGLEICHUNG FÜR NICHТАSSOZIIERTE, SYMMETRISCHE ELEKTROLYTE	22
2.3.2	LEITFÄHIGKEITSGLEICHUNG FÜR ASSOZIIERTE, SYMMETRISCHE ELEKTROLYTE	26
2.4	LEITFÄHIGKEITSGLEICHUNGEN FÜR ELEKTROLYTГЕМISCHE	29
2.4.1	MISCHUNGSREGEL FÜR NICHТАSSOZIIERTE ELEKTROLYTE	30
2.4.2	MISCHUNGSREGEL FÜR ASSOZIIERTE ELEKTROLYTE	32
2.4.3	NÄHERUNGSLÖSUNG DER MISCHUNGSREGEL FÜR ASSOZIIERTE ELEKTROLYTE	34
2.4.4	LEITFÄHIGKEITSGLEICHUNG FÜR ELEKTROLYTГЕМISCHE NACH LEE UND WHEATON	38

3	THEORIE DER ÜBERFÜHRUNGSZAHLEN	45
3.1	DIE HITTDORFSCHES ÜBERFÜHRUNGSZAHLEN	45
3.2	DIE KOMPONENTENÜBERFÜHRUNGSZAHLEN	46
4	THEORETISCHE GRUNDLAGEN ZUR PRAKTISCHEN DURCHFÜHRUNG VON LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN	48
5	SCHUTZMASSNAHMEN	49
6	EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN	52
6.1	HERSTELLUNG DER AKTINIDLÖSUNGEN	52
6.1.1	AUSGANGSSUBSTANZEN	52
6.1.1.1	Plutonium	52
6.1.1.2	Neptunium	53
6.1.2	AUFLÖSEN DER AKTINIDOXIDE	53
6.1.3	REINIGUNG DURCH ANIONENAUSTAUSCH	54
6.1.3.1	Reinigung von Plutonium	55
6.1.3.2	Reinigung von Neptunium	58
6.1.4	HERSTELLUNG VON HYDROXYLAMMONIUMNITRAT	59
6.1.5	ÜBERSICHT ÜBER DIE EINSTELLUNG DER OXIDATIONSSTUFEN	60
6.1.5.1	Plutonium (III)	60
6.1.5.2	Plutonium (IV)	61
6.1.5.3	Plutonium (VI)	61
6.1.5.4	Neptunium (IV)	62
6.1.5.5	Neptunium (V)	62
6.1.5.6	Neptunium (VI)	63
6.1.6	AUFKONZENTRIERUNG DER AKTINIDLÖSUNGEN	63
6.1.6.1	Plutonium(IV)-Peroxid-Fällung	63
6.1.6.2	Neptunium(V)-Hydroxid-Fällung	64

6.2	ANALYTIK	65
6.2.1	ERMITTLUNG DER AKTINIDKONZENTRATION	65
6.2.1.1	Plutonium - Bestimmungen	65
6.2.1.1.1	Potentiometrische Bestimmung	65
6.2.1.1.2	Komplexometrische Bestimmung	69
6.2.1.1.3	γ -spektrometrische Bestimmung	71
6.2.1.1.4	α -spektrometrische Bestimmung	75
6.2.1.2	Neptunium - Bestimmungen	81
6.2.1.2.1	Komplexometrische Bestimmung	81
6.2.1.2.2	γ -spektrometrische Bestimmung	82
6.2.2	ÜBERPRÜFUNG DER OXIDATIONSSTUFEN	84
6.2.2.1	Plutonium	84
6.2.2.1.1	Spektralphotometrie	84
6.2.2.1.2	Potentiometrie	88
6.2.2.1.2.1	Überprüfung der Oxidationsstufe Pu(III)	89
6.2.2.1.2.2	Überprüfung der Oxidationsstufe Pu(IV)	89
6.2.2.1.2.3	Überprüfung der Oxidationsstufe Pu(VI)	90
6.2.2.2	Neptunium	93
6.2.2.2.1	Überprüfung der Oxidationsstufe Np(V)	93
6.2.2.2.2	Überprüfung der Oxidationsstufe Np(VI)	94
6.2.3	ERMITTLUNG DER WASSERSTOFFIONEN- KONZENTRATION	95
6.2.3.1	Bestimmung der freien Säure neben Pu(IV)	97
6.2.3.2	Bestimmung der freien Säure neben Pu(VI)	97
6.2.3.3	Bestimmung der Wasserstoffionen- Konzentration neben Np(VI)	98
6.3	HERSTELLUNG DER LEITFÄHIGKEITS - LÖSUNGEN	99
7	PLUTONIUM - RÜCKGEWINNUNG UND ABFALLKONDITIONIERUNG	100

8	LEITFÄHIGKEITSMESSAPPARATUR	101
8.1	THERMOSTATE	101
8.2	MESSZELLE	102
8.3	MESSBRÜCKE	104
9	MESSERGEBNISSE UND IHRE AUSWERTUNG	105
9.1	SYSTEM : Pu(VI) - HNO_3 - H_2O	105
9.1.1	NUMERISCHE BESTIMMUNG DER LEITFÄHIGKEITS- DATEN DES STANDARDSYSTEMS AUS DEN DATEN DES MISCHSYSTEMS NACH BISCHOFF	107
9.1.2	NUMERISCHE BESTIMMUNG DER LEITFÄHIGKEITS- DATEN NACH DER THEORIE VON LEE UND WHEATON	110
9.2	SYSTEM : Nd(VI) - HNO_3 - H_2O	119
9.3	SYSTEM : Pu(IV) - HNO_3 - H_2O	125
9.4	FEHLERBETRACHTUNG	133
10	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	135
11	ZUSAMMENFASSUNG	141
12	TABELLEN	145
13	LITERATURVERZEICHNIS	163
	LEBENS LAUF	174

C VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE

a	distance of closest approach
$\bar{a}$	ion - ion - distance
b	Bjerrum - Parameter
C	Zellkonstante
c	analytische Konzentration
$\bar{c}$	analytische Äquivalentkonzentration
c_j	molare Konzentration der Ionensorte j
$\bar{c}_j$	Äquivalentkonzentration der Ionensorte j
D°	Grenzwert des ionalen Diffusionskoeffizienten
$\vec{E}$	elektrische Feldstärke
e_o	Elementarladung
F	Faradaykonstante
$\vec{F}$	Kraft
G	Leitwert
I	Ionenstärke
I	Gesamtstrom
I_j	Partialstrom
I_R	Komponentenstrom
i	Betrag der Stromdichte
K_A	Assoziationskonstante
k	Boltzmann-Konstante
N_A	Avogadro-Konstante
n_e	elektrochemische Wertigkeit
P	Äquivalentanteil eines Elektrolyten in einer Elektrolytmischung
Q	Ladung
q	kritischer Bjerrum-Abstand
R	Abstandsparameter
R'	elektrischer Widerstand
r	Stokes'scher Radius
S, S_1, S_2	Konstanten der DHO-Theorie
T	absolute Temperatur
T_R	Komponentenüberföhrungszahl

t	Überföhrungszahl nach Hittdorf
t'	Grenzüberföhrungszahl nach Lee und Wheaton
U	Spannung
u_j	Beweglichkeit der Ionenart j
v_j	Geschwindigkeit der Ionenart j
z_j	Ladungszahl der Ionenart j
$E', J_1,$	
$J_{3/2}, J_{5/2}$	Terme der Leitfähigkeitsgleichungen
$A^D, B^D, C^D,$	
$G^D, V^D, \bar{\tau},$	
$\bar{c}, B, \Pi, X,$	
θ, Ω, ξ	
	Funktionen der Leitfähigkeitsgleichung nach Lee und Wheaton
α	Dissoziationsgrad
γ, γ_+	Aktivitätskoeffizienten für das freie Ion
γ_+	mittlerer molarer Aktivitätskoeffizient
γ_u	Aktivitätskoeffizient des undissoziierten Elektrolyten
ϵ	relative Dielektrizitätskonstante
η	Viskosität
κ	Leitfähigkeit
$\bar{\kappa}$	reziproker Radius der Ionenwolke
Λ	Äquivalentleitfähigkeit
Λ°	Äquivalentleitfähigkeit nach Mac Innes
Λ°	Äquivalentleitfähigkeit bei der Ionenstärke $I \rightarrow 0$
Λ_c	molare Leitfähigkeit
λ_j	Einzelionenleitfähigkeit
λ_j	Ionenleitfähigkeit
Λ_1	Relaxationsterm
Λ_{II}	elektrophoretischer Term
ν	Zerfallszahl
ω	absolute Beweglichkeit
X', ζ', ξ'	Koeffizienten der Fuoss-Onsager-Gleichung für Elektrolytgemische

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

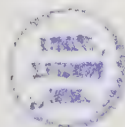
Die Kernenergie leistet einen immer größer werdenden Beitrag zur Erzeugung elektrischer Energie. Sie kann neben Strom und Fernwärme auch Prozeßwärme zur Herstellung flüssiger und gasförmiger Primärenergieträger aus Kohle zur Verfügung stellen, wodurch Kohle eingespart wird und die kohlespezifischen Emissionen stark verringert werden.

Bei dem Betrieb von Kernkraftwerken fallen mit den abgebrannten Brennelementen größere Mengen unverbrauchtes Uran und erbrütetes Plutonium sowie radioaktive Spaltprodukte an.

Die Wiederaufarbeitung der Brennelemente stellt somit eine ökologische und, bei Einführung der "Schnellen Brüter" - Technik, auch eine ökonomische Notwendigkeit dar /1,2/.

Durch die Aufarbeitung ist es möglich, Uran und Plutonium mit einem Rückgewinnungsgrad von 98 - 99 % von den Spaltprodukten zu trennen, um sie dann der Brennelementfertigung zuzuführen (geschlossener Brennstoffkreislauf). Das aufgearbeitete Plutonium kann somit wieder in Leichtwasser-Reaktoren eingesetzt oder für die Erstcoreladung der "Schnellen Brüter" verwendet werden, um den Natururan- und Anreicherungsbedarf zu senken. Durch die wiederholte Rückführung des Plutonium in die thermischen Reaktoren wird dieses kritische Endlagerprodukt fast vollständig abgebaut und somit dem Ökosystem entzogen /1,3/.

Als einziges Aufarbeitungsverfahren für abgebrannte Brennelemente hat sich weltweit der PUREX-Prozeß (PU Recovery by EXtraction) durchgesetzt. Hierbei werden Uran und Plutonium durch eine Gegenstrom-flüssig, flüssig-Extraktion mit Tributylphosphat (TBP) von den Spaltprodukten und anschließend voneinander getrennt.



Im folgenden soll auf den PUREX-Prozeß /4,5/ näher eingegangen werden, soweit dies für die Problemstellung der vorliegenden Arbeit erforderlich ist.

Nach dem mechanischen Zerkleinern der Brennelemente wird der Brennstoff in halbkonzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Der sich anschließende Extraktionsprozeß beruht auf der Fähigkeit des TBP, mit vier- und sechswertigen Metallnitraten stabile, organophile Komplexe zu bilden.

Bei der ersten Extraktion gelangen Uran(VI) und Plutonium(IV,VI) aus der Brennstofflösung gemeinsam in die organische Phase, während 99,9% der Spaltprodukte in der wässrigen Phase verbleiben und zum hochaktiven Endlagerprodukt weiterverarbeitet werden.

Aus dem in der Brennstofflösung ebenfalls vorkommenden Neptunium-237 wurde früher das Plutoniumisotop Pu-238 zur Herstellung von Isotopenbatterien gewonnen. Da das Pu-238 heute in nuklear reinerer Form aus Cm-242 zugänglich ist, hat das Neptunium diesbezüglich an Bedeutung verloren und wird zu den Abfallstoffen gezählt, womit eine quantitative Abtrennung von Uran und Plutonium im ersten Extraktionszyklus angestrebt wird.

Unter den Bedingungen der Brennstoffauflösung liegt das Neptunium zwar als nicht extrahierbares Np(V) vor, wird jedoch beim Nachkochen größtenteils zum extrahierbaren Np(VI) oxidiert /6/. Hierdurch verbleibt das Neptunium nicht in der wässrigen, hochaktiven Abfalllösung, sondern wird bis zu 90% gemeinsam mit Uran und Plutonium in die organische Phase extrahiert.

Die Trennung des Urans vom Plutonium erfolgt durch Rückextraktion des Plutonium als Pu(III) in die wässrige Phase, während das Uran als U(VI) in der organischen Phase verbleibt.

Die Uran- und Plutoniumlösungen werden zur Reinigung je zwei weiteren Extraktions-Rückextraktions-Zyklen unterworfen, um den für die Wiederverwendung als Kernbrennstoff in Leichtwasserreaktoren erforderlichen Dekontaminationsfaktor bezüglich der Spaltprodukte von ca. $2 \cdot 10^7$ zu erreichen. Hierbei wird das Plutonium jeweils zum Pu(III) reduziert, bzw. zum Pu(IV) oxidiert.

Die Reduktion des Plutonium kann mit überschüssigem Eisen(II)-sulfamat oder Uran(IV)-nitrat/Hydrazinnitrat erfolgen und die Oxidation zum Pu(IV) mittels Natriumnitrit.

Die zugesetzte Eisenmenge begrenzt jedoch die Aufkonzentrierung des mittelaktiven Abfalls im Anschluß an den Plutoniumreinigungszyklus, so daß dieser nicht mit dem hochaktiven Abfall vereinigt und als verglastes Produkt der Endlagerung zugeführt werden kann. Hinzu kommt, daß die Amidoschwefelsäure mit salpetriger Säure zu Schwefelsäure reagiert, die im Verdampfer und im Lagertank korrosiv wirkt.

Uran(IV) als Reduktionsmittel muß ebenfalls im hohen Überschuß eingesetzt werden, wodurch eine Vermischung von Brennstoffchargen verschiedener Isotopenzusammensetzung kaum vermeidbar ist. Außerdem wird der Salzgehalt der mittelaktiven Abfallströme durch den Einsatz von Uran(IV) und Natriumnitrit als Redoxchemikalien vergrößert.

Zur Senkung des Prozeß- und Abfallvolumens sowie der Plutonium-Verluste, wurden deshalb Verfahren entwickelt, die eine Verminderung des teilweise hohen Salzgehaltes der mittelaktiven Abfallströme bewirken /7,8,9/.

Hierdurch wird es möglich, die mittelaktiven Abfallströme auf ein so kleines Volumen einzudampfen, daß sie annähernd die Zusammensetzung des hochaktiven Abfalls

haben, und mit diesem gemeinsam endbehandelt und endgelagert werden können. Diese "salzfreien" Verfahren zeichnen sich einerseits durch den weitgehenden Einsatz solcher Chemikalien aus, die zu gasförmigen Reaktionsprodukten abgebaut werden können, und andererseits in der Anwendung elektrochemischer Redoxverfahren zur Einstellung der Oxidationsstufen und zum Abbau von Prozeßchemikalien.

Die Verfahrens- und Apparateentwicklung für die elektrochemischen Redoxprozesse erfolgte in der Bundesrepublik Deutschland Ende der sechziger Jahre im Institut für Heiße Chemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe und führte 1979 zum erfolgreichen Einbau und Betrieb eines Elektrolyse-Mischabsetzers und einer Elektrooxidationszelle in den zweiten Plutoniumzyklus der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe /10/.

Seit 1982 befindet sich eine von KfK und Industrie errichtete luftgepulste Siebboden-Elektroreduktions-Kolonne zur Plutonium-Rückextraktion und eine neuartige Elektrooxidationszelle zur Plutonium-Rückextraktion und Hydrazin-Zerstörung erfolgreich in der Erprobung /11/.

Zur Optimierung der elektrolytischen Verfahren im PUREX-Prozeß sind die Transportvorgänge in den Elektrolytlösungen in unmittelbarer Nähe der Elektroden von ausschlaggebender Bedeutung. Eine Schlüsselgröße nimmt dabei die Ionenbeweglichkeit ein, mit deren Kenntnis die Aktivitäts- und Diffusionskoeffizienten sowie die Überföhrungszahlen für die betreffenden Substanzen zugänglich sind.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, diesbezügliche elektrochemische Transportdaten in wäßrigen, salpetersauren Pu(IV)-, Pu(VI)- und Np(VI)-Systemen zu ermitteln, um einen Beitrag zur Optimierung

des Betriebes von kerntechnischen Anlagen sowie der damit verbundenen sicheren Endlagerung radioaktiver Abfälle und somit zum Umweltschutz zu leisten.

Hierzu sollte die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit von Plutonium(VI) und Neptunium(VI) in salpetersaurer Lösung ermittelt werden. Mit Hilfe von Näherungslösungen /32/ sowie neuerer Leitfähigkeitstheorien /38,39/ sollten die Ergebnisse dann auf das Standardsystem "Reines Wasser" umgerechnet werden, um die Möglichkeit eines Vergleiches mit den Daten anderer Systeme zu erhalten. Aus den ermittelten Grenzleitfähigkeiten der betreffenden Ionenarten waren die Einzelionenbeweglichkeiten und die Grenzdifusionskoeffizienten sowie die Hittdorfschen- und Komponentenüberföhrungszahlen zu bestimmen.

In den Plutonium(IV)-Salpetersäure-Systemen waren ebenfalls die Leitfähigkeitsdaten zu ermitteln, die für eine automatisierte, kontinuierliche Kontrolle und Steuerung der Prozeßströme in Wiederaufarbeitungsanlagen von Bedeutung sind und die Aufschluß über die Bildung von Pu(IV)nitrats-Komplexen geben.

Da im Arbeitskreis keine Erfahrung auf dem Gebiet der Plutonium-Analytik und -Reinigung bestand, war es für die Durchführung der Untersuchungen erforderlich, diesbezügliche Verfahren zu überprüfen und aufzubauen.

2 THEORIE DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT IN ELEKTROLYTLÖSUNGEN

2.1 IONENWANDERUNG IM ELEKTRISCHEN FELD

Für die Geschwindigkeit v_j eines Ions der Sorte j und der Ladung $(z_j e_0)$ in Richtung eines homogenen elektrischen Feldes der Feldstärke $\vec{E}$ gilt für die Beträge:

$$v_j = \frac{|z_j| e_0 F}{k_j} \quad (2.1)$$

(k_j : Reibungskoeffizient)

Durch Einführung der Ionenbeweglichkeit u_j

$$u_j = \frac{v_j}{E} = \frac{|z_j| e_0}{k_j} \quad (2.2)$$

wird eine Bewegungsgröße für die Ionen erhalten, die unabhängig von der Feldstärke ist.

Die Ionenbeweglichkeit ist mit dem elektrischen Strom I' , der bei einer molaren Konzentration c_j pro Zeiteinheit durch eine senkrecht zur Stromrichtung und ruhend zum gesamten Lösungsmittel gedachten Ebene mit dem Querschnitt q' transportiert wird, durch folgende Beziehung verknüpft:

$$I' = F q' E \sum |z_j| c_j u_j \quad (2.3)$$

Durch Einsetzen des Ohm'schen Gesetzes

$$\kappa = \frac{I'}{q' E} \quad (2.4)$$

in Gl.(2.3) wird ein Ausdruck für die (spezifische) Leitfähigkeit κ erhalten:

$$\kappa = F \sum_j |z_j| c_j u_j \quad (2.5)$$

Mit Einführung der Ionenleitfähigkeit

$$\lambda_j = F u_j \quad (2.6)$$

besteht zwischen der stets positiv definierten Ionenbeweglichkeit und der Leitfähigkeit der Zusammenhang:

$$\kappa = \sum_j |z_j| c_j \lambda_j \quad (2.7)$$

Für die molare Leitfähigkeit Λ_c ergibt sich:

$$\Lambda_c = \frac{\kappa}{c} \quad (2.8)$$

Sie ist mit der Äquivalentleitfähigkeit Λ durch folgende Beziehung verknüpft:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{\bar{c}} = \frac{\kappa}{n_e c} = \frac{\Lambda_c}{n_e} \quad (2.9)$$

wobei

$$n_e = \sum_j \nu_j |z_j| \quad (2.10)$$

als elektrochemische Wertigkeit definiert ist.

(ν_j : Dissoziationszahl)

Mit Gl.(2.7) geht Gl.(2.10) über in:

$$\Lambda = \sum_j \frac{|z_j| c_j}{n_e c} \lambda_j \quad (2.11)$$

Für einen einstufig dissoziierenden Elektrolyten gilt:

$$\Lambda = \alpha \Lambda^{\circ} \quad (2.12)$$

mit

$$\alpha = \frac{|z_j| c_j}{n_e c} \quad (2.13)$$

wobei α für den Dissoziationsgrad steht und Λ° , nach Mac Innes, die Äquivalentleitfähigkeit ist, die der Elektrolyt bei der vorliegenden Konzentration vollständig dissoziiert besitzen würde.

Im Falle eines nichtassoziierten Elektrolyten gilt der Ausdruck

$$\Lambda = \sum_j \lambda_j \quad (2.14)$$

der bei "unendlicher Verdünnung" ($I \rightarrow 0$) des Elektrolyten in das Kohlrausch-Additivgesetz der Einzelionenleitfähigkeiten übergeht:

$$\Lambda^{\circ} = \sum_j \lambda_j^{\circ} \quad (2.15)$$

2.2 LEITFÄHIGKEITSGLEICHUNGEN DER UNVOLLSTÄNDIGEN FORM

2.2.1 LEITFÄHIGKEITSGLEICHUNG FÜR NICHTASSOZIIERTE ELEKTROLYTE (Die Debye-Hückel-Onsager-Theorie)

Debye, Hückel /13/ und Onsager /14,15/ beschreiben die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit für nichtassoziierte Elektrolyte.

Die Theorie von Debye und Hückel geht von der Vorstellung aus, daß sich jedes Ion in der Lösung infolge der elektrostatischen Anziehungskräfte, im zeitlichen Mittel vorzugsweise mit Ionen entgegengesetzter Ladung umgibt. In der so ausgebildeten kugelsymmetrischen "Ionenwolke" ist jedes Ion seinerseits als Zentralion einer entgegengesetzt geladenen Ionenwolke aufzufassen.

In einem angelegten elektrischen Feld kommt es aufgrund der unterschiedlichen Ladungen zu einer Trennung von Zentralion und Ionenwolke, die sich entgegengesetzt bewegen. Die symmetrische Ionenatmosphäre muß sich daher stets neu um das Zentralion ~~neu~~ aufbauen, was eine bestimmte Zeit, die Relaxationszeit, erfordert. Durch diesen Relaxationseffekt wird die im Ruhezustand symmetrische Ionenwolke unsymmetrisch. Dieser Vorgang ist gedanklich aus dem Aufbau symmetrischer Ionenatmosphären, die jedem Punkt des Weges des Ions zugeordnet sind, aber allmählich zerfallen, entstanden. Durch Überlagerung dieser gedachten symmetrischen Ionenwolken entsteht dann die angenommene unsymmetrische Ionenwolke.

Hieraus resultiert ein Zusatzfeld, das mit seiner Rückstellkraft das von außen angelegte Feld um den Betrag E_{R_0} schwächt und somit zu einer elektrostatischen Bremsung des Zentralions führt.

Nach Debye-Hückel ergibt sich:

$$\vec{E}_{\text{Rel}} = - \frac{z_+ |z_-| e_0^2}{3 \epsilon k T} \frac{\hat{q} \tilde{\kappa}}{1 + \hat{q}^{1/2}} \vec{E} \quad (2.16)$$

mit

$$\hat{q} = \frac{z_+ |z_-|}{z_+ + |z_-|} \frac{\lambda_+^0 + \lambda_-^0}{z_+ \lambda_-^0 + |z_-| \lambda_+^0} \quad (2.17)$$

und

$$\tilde{\kappa}^2 = \frac{4 \pi e_0^2 N_A}{1000 \epsilon k T} \sum_j c_j z_j^2 \quad (2.18)$$

$\tilde{\kappa}^{-1}$ ist der "Radius der Ionenwolke".

Diese Größe gibt an, in welcher Entfernung vom Zentralion das in einem Punkt gedachte, elektrische Potential der Ionenwolke dem Betrag nach gleich dem des Zentralions ist.

Mit der Ionenstärke I

$$I = 0.5 \sum_j c_j z_j^2 \quad (2.19)$$

vereinfacht sich Gl.(2.18) zu:

$$\tilde{\kappa} = \left(\frac{8 \pi e_0^2 N_A}{1000 \epsilon k T} \right)^{1/2} I^{1/2} \quad (2.20)$$

Die durch den Relaxationseffekt verminderte Geschwindigkeit des Zentralions ergibt sich zu:

$$\vec{v}_{\text{Rel},j} = u_j^0 (\vec{E} + \vec{E}_{\text{Rel}}) = \vec{v}_j^0 \left(1 - \frac{z_+ |z_-| e_0}{3 \epsilon k T} \frac{\hat{q} \tilde{\kappa}}{1 + \hat{q}^{1/2}} \right) \quad (2.21)$$

Eine zweite Kraft, die sich hemmend auf die Geschwindigkeit des wandernden Ions auswirkt, resultiert aus dem elektrophoretischen Effekt. Hierbei wird die Tatsache berücksichtigt, daß sich das Zentralion nicht relativ zu einem ruhenden Medium, sondern gegen die Strömung des Lösungsmittels bewegt, die durch die Wanderung der Ionenwolke mit den Solvathüllen ihrer Ionen hervorgerufen wird.

Die durch diesen Effekt resultierende Reibungskraft $\vec{F}_R$ ergibt sich nach Stokes zu:

$$\vec{F}_{R,i} = -6\pi\eta r \vec{v}_j \quad (2.22)$$

Hierbei ist r der Stokes'sche Radius und η die Viskosität.

Für die Verringerung der Geschwindigkeit des wandernden Kations gilt nach Robinson-Stokes /16/ :

$$\vec{v}_{E1}^+ = -(\vec{E} + \Delta\vec{E}) e_0 \frac{z_+^2 + z_+ |z_-|}{z_+ + |z_-|} \frac{\bar{\kappa}}{6\pi\eta(1 + \bar{\kappa}R)} \quad (2.23)$$

bzw. für das Anion:

$$\vec{v}_{E1}^- = +(\vec{E} + \Delta\vec{E}) e_0 \frac{z_-^2 + z_- |z_+|}{z_- + |z_+|} \frac{\bar{\kappa}}{6\pi\eta(1 + \bar{\kappa}R)} \quad (2.24)$$

wobei R der sogenannte Abstandsparameter ist.

Im Falle eines nichtassoziierten Elektrolyten, dessen Ionen solvatisiert sind, entspricht R dem "distance of closest approach" a .

Bei Vorliegen von unsolvatisierten Ionen ist für R der "ion-ion-distance" $\bar{a}$, also die Summe der Kristallradien einzusetzen.

Bei assoziierten Elektrolyten entspricht R näherungsweise dem kritischen Bjerrum-Abstand q .

Liegt R im Intervall $a \leq R \leq q$, so handelt es sich um einen assoziierten Elektrolyten; oberhalb von R beginnt das Gebiet der freien Ionen.

Die Geschwindigkeit des Ions ergibt sich aus den Einzelgeschwindigkeiten, die sich aus dem Relaxationseffekt und dem elektrophoretischen Effekt resultieren zu:

$$\vec{v}_j = \vec{v}_{\text{Rel},j} + \vec{v}_{\text{El},j} \quad (2.25)$$

Sowohl der Relaxationseffekt als auch der elektrophoretische Effekt wird mit steigender Ionenstärke größer und bewirkt eine Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit.

Onsager betrachtet die Ionen als punktförmige Ladungen ($R=0$), wodurch $(1 + \kappa R) = 1$ wird. Er erhält dann, unter Berücksichtigung der Gln. (2.21), (2.23), (2.24) und (2.25), bei Vernachlässigung des gemischten Produktes aus Relaxations- und elektrophoretischen Term, für die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit eines vollständig dissoziierten, symmetrischen Elektrolyten von der Ionenstärke, folgende Gleichung:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (S_1 \Lambda^0 + S_2) I^{1/2} \quad (2.26)$$

Ersetzt man den Klammerausdruck durch S , so entsteht die übersichtliche Beziehung:

$$\Lambda = \Lambda^0 - S I^{1/2} \quad (2.27)$$

Diese Gleichung wird als "Debye-Hückel-Onsager-Grenzgesetz" bezeichnet.

Der Relaxationsterm S_1 und der elektrophoretische Term S_2 ergeben sich zu:

$$S_1 = \left(\frac{8\pi N_A}{1000} \right)^{1/2} \frac{e_0^3 z_+ |z_-|}{3(\epsilon kT)^{3/2}} \frac{\bar{q}^*}{(1 + \bar{q}^{1/2})} \quad (2.28)$$

und

$$S_2 = \left(\frac{8\pi N_A}{1000} \right)^{1/2} \frac{e_0^2 F(z_+ + |z_-|)}{6\pi\eta(\epsilon kT)^{1/2}} \quad (2.29)$$

Für ein gegebenes Lösungsmittel und konstanter Temperatur ($\epsilon = \text{const.}$, $\eta = \text{const.}$, $T = \text{const.}$) werden S_1 und S_2 zu konstanten Größen.

Da Λ° für einen bestimmten Elektrolyten ebenfalls einen konstanten Wert annimmt, kann man S_1 , S_2 und Λ° zu einer neuen Konstanten k' zusammenfassen und erhält mit Gl.(2.26) das von Kohlrausch empirisch ermittelte Quadratwurzelgesetz:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - k' I^{1/2} \quad (2.30)$$

2.2.2 LEITFÄHIGKEITSGLEICHUNG FÜR ASSOZIIERTE ELEKTROLYTE

Das Grenzgesetz von Debye-Hückel-Onsager (DHO) gilt nur für vollständig dissoziierte Elektrolyte, die in praxi nur sehr selten vorkommen.

Die Beschreibung assoziierter Elektrolyte mit Gl.(2.27) wird durch Einführung des Dissoziationsgrades α in das DHO-Grenzgesetz möglich.

Unter Verwendung von Gl.(2.12) geht Gl.(2.27) über in:

$$\alpha \Lambda^0 = \Lambda = \alpha (\Lambda^0 - S I^{1/2}) \quad (2.31)$$

Mit Gl.(2.13) und Gl.(2.19) ergibt sich für die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit eines assoziierten, einstufig dissoziierenden Elektrolyten:

$$\Lambda = \alpha (\Lambda^0 - S (0.5 \sum_i n_i |z_i| \alpha c)^{1/2}) \quad (2.32)$$

2.3 LEITFÄHIGKEITSGLEICHUNGEN DER VOLLSTÄNDIGEN FORM

2.3.1 LEITFÄHIGKEITSGLEICHUNG FÜR NICHTASSOZIIERTE, SYMMETRISCHE ELEKTROLYTE

Debye und Hückel leiten die von ihnen verwendete Verteilungsfunktion der Ladungsdichte aus der Boltzmann-statistik ab, wobei die Reihenentwicklung der e-Potenz nach dem linearen Glied abgebrochen wird. Das führt zu einer linearen Abhängigkeit der Ladungsdichte vom elektrischen Potential.

Bei der Näherung der Potentialfunktion sind die in der Ladung quadratischen Glieder berücksichtigt. Infolge der Reihenabbrüche und der Näherungen für den Relaxations-Term und den elektrophoretischen Term, liefert die DHO-Theorie lediglich die Grenzgerade an die $(\Lambda, c^{1/2})$ -Kurve.

Die Verwendung erweiterter Verteilungsfunktionen und weitergetriebener Näherungen für den Relaxationsterm und den elektrophoretischen Term ergibt Leitfähigkeitsgleichungen der vollständigen Form, die auch auf höher konzentrierte Elektrolytlösungen symmetrischer Elektrolyte anzuwenden sind.

Ihre allgemeine Formulierung lautet:

$$\Lambda = \Lambda^0 - \Lambda_I(\Lambda^0, c_j, R, T, \epsilon) - \Lambda_{II}(\eta, c_j, R, T, \epsilon) \quad (2.33)$$

Diese Leitfähigkeitsgleichung enthält, wie das DHO-Grenzgesetz, einen Relaxationsterm Λ_I und einen elektrophoretischen Term Λ_{II} . Beide Terme sind konzentrationsabhängig und hemmen die ungestörte Wanderung der Ionen.

Die Liniarisierung der Gl.(2.33) führt zu der Form:

$$\Lambda = \Lambda^0 - \bar{S} c_j^{1/2} + \bar{E} c_j \ln c_j + \bar{J}_1 c_j - \bar{J}_{3/2} c_j^{3/2} \quad (2.34)$$

Wird anstelle der Konzentration c_j die Ionenstärke I verwendet, geht Gl.(2.34) über in:

$$\Lambda_{(I)} = \Lambda_{(c_j)} + 2 \bar{E} c_j \ln |z_j| \quad (2.35)$$

Bei Vernachlässigung des logarithmischen Gliedes ergibt sich:

$$\Lambda = \Lambda^0 - S I^{1/2} + E' I \ln I + J_1 I - J_{3/2} I^{3/2} \quad (2.36)$$

mit

$$\bar{S} = S |z_j| \quad (2.37)$$

$$\bar{E} = E' z_j^2 \quad (2.38)$$

$$\bar{J}_1 = J_1 z_j^2 \quad (2.39)$$

$$\bar{J}_{3/2} = J_{3/2} |z_j|^3 \quad (2.40)$$

Die Koeffizienten (S , E' , J_1 , $J_{3/2}$) enthalten Anteile aus dem Relaxationsterm und dem elektrophoretischen Term.

Eine Leitfähigkeitsgleichung von der Form der Gl.(2.34) wurde erstmals von Fuoss und Onsager /17/ aufgestellt, wobei neben dem S- und E-Term nur noch der J_1 -Term berücksichtigt wird. Der $J_{3/2}$ -Term bleibt dagegen unberücksichtigt. Gegenüber dem DHO-Grenzgesetz basiert diese Leitfähigkeitsgleichung für symmetrische Elektrolyte auf der Verteilungsfunktion in quadratischer Näherung. Ferner wird bei der Berechnung des Relaxationsterms nicht nur die Geschwindigkeit des Ions in Feldrichtung berücksichtigt, sondern das vollständige Geschwindigkeitsfeld.

Der S-Term der Fuoss-Onsager-Gleichung für symmetrische Elektrolyte entspricht dem in Gl.(2.27) angegebenen Term.

Der E-Term lautet:

$$E' = E_1 \Lambda^0 - E_2 \quad (2.41)$$

wobei

$$E_1' = \frac{\pi e_0^6 (z_+ |z_-|)^2 N_A}{3000 (\epsilon k T)^2} \quad (2.42)$$

und

$$E_2' = \frac{z_+ |z_-| e_0^3 S}{16} \left(\frac{8 \pi N_A}{10^3 (\epsilon k T)^3} \right)^{1/2} \quad (2.43)$$

ist.

Der J_1 -Term ergibt sich zu:

$$J_1 = \sigma_1 \Lambda^0 + \sigma_2 \quad (2.44)$$

mit

$$\sigma_1 = 2 E_1' \left(0.9074 + \ln \frac{\tilde{\kappa} R}{1V^2} + \frac{2b^2 + 2b - 1}{b^3} \right) \quad (2.45)$$

und

$$\sigma_2 = S_1 S_2 + E_2' \left(-2.0340 - 2 \ln \frac{\tilde{\chi} R}{1V^2} + \frac{44}{3b} \right) \quad (2.46)$$

Berns und Fuoss /18/ erweiterten die ursprüngliche Fuoss-Onsager-Gleichung um einen $J_{3/2}$ -Term, den sie wie folgt formulierten:

$$J_{3/2} = \sigma_3 \Lambda^0 + \sigma_4 \quad (2.47)$$

mit

$$\sigma_3 = (1.0776 b^2 - 2b - 1) \frac{2^{1/2}}{24} \left(\frac{\tilde{\chi} R}{1V^2} \right)^3 \quad (2.48)$$

und

$$\sigma_4 = S_2 \frac{(\tilde{\chi} R)^2}{1} \quad (2.49)$$

Ein E' -, J_1 - und $J_{3/2}$ -Term wurde auch von Pitts /19/, Fernandez-Prini/Prue /20/, Fuoss-Hsia /21/ und Justice /22,23/ entwickelt.

Eine Zusammenstellung der bisher entwickelten Koeffizienten ist bei Barthel /24/ zu finden.

2.3.2 LEITFÄHIGKEITSGLEICHUNG FÜR ASSOZIIERTE, SYMMETRISCHE ELEKTROLYTE

Die Beschreibung assoziierter, bzw. unvollständig dissoziierter, symmetrischer Elektrolyte durch die Leitfähigkeitsgleichung der Form der Gl.(2.34) wird durch Einführung der Assoziationskonstanten K_A über den Dissoziationsgrad α möglich.

Es gilt allgemein:

$$K_A = \frac{(1-\alpha) c}{(v_+ \alpha c)^{v_+} (v_- \alpha c)^{v_-}} \frac{\gamma_u}{\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}} \quad (2.50)$$

γ_+ , γ_- symbolisieren die praktischen Aktivitätskoeffizienten des freien Ions und γ_u denjenigen des undissoziierten Teilchens.

Setzt man $\gamma_u = 1$ und führt den mittleren molaren Aktivitätskoeffizienten

$$\gamma_{\pm}^v = \gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-} \quad (2.51)$$

mit

$$v = v_+ + v_- \quad (2.52)$$

$$v_{\pm} = v_+^{v_+} v_-^{v_-}$$

ein, so vereinfacht sich Gl.(2.50) zu:

$$K_A = \frac{(1-\alpha) c}{\alpha^v v_{\pm}^v \gamma_{\pm}^v c^{v-1}} \quad (2.53)$$

Aus Gl.(2.53) ergibt sich für den Dissoziationsgrad α :

$$\alpha = \frac{1}{v} \sqrt[v]{1 - K_A v_{\pm}^v c^{v-1} \gamma_{\pm}^v} \quad (2.54)$$

bzw. umgeformt:

$$\alpha = 1 - K_A v_{\pm}^v \alpha^v \gamma_{\pm}^v c^{v-1} \quad (2.55)$$

Wird Gl.(2.55) in Gl.(2.12) eingesetzt, so ergibt sich:

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - K_A \Lambda^{\circ} a^V v_{\pm}^V \gamma_{\pm}^V c^{V-1} = \Lambda^{\circ} a \quad (2.56)$$

Wird für Λ° die Leitfähigkeitsgleichung der Form (2.34) eingesetzt, so ergibt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß nur freie Ionen zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen, für symmetrische, assoziierte Elektrolyte bei denen $v=1$ ist:

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - \tilde{S} c_j^{V/2} + \tilde{E} c_j \ln c_j + \tilde{J}_1 c_j - \tilde{J}_{3/2} c_j^{3/2} - K_A \Lambda c_j \gamma_{\pm}^2 \quad (2.57)$$

Durch Umformung folgt:

$$\Lambda = \frac{\Lambda^{\circ} - \tilde{S} c_j^{1/2} + \tilde{E} c_j \ln c_j + \tilde{J}_1 c_j - \tilde{J}_{3/2} c_j^{3/2}}{(1 + K_A c_j \gamma_{\pm}^2)} \quad (2.58)$$

Für $\gamma_{\pm}$ ergibt sich:

$$-\ln \gamma_{\pm} = \tilde{\chi} R (1 + \tilde{\chi} R)^{-1} \quad (2.59)$$

Der Abstandsparemeter R, der sich aus dem J_1 - und $J_{3/2}$ -Term sowie aus dem Aktivitätskoeffizienten ergibt, sollte die Kompatibilitätsbedingung

$$R(J_1) = R(J_{3/2}) = R(\gamma_{\pm}) \quad (2.60)$$

erfüllen.

Für den mittleren molaren Aktivitätskoeffizienten gilt nach Stokes /25/ für nichtassoziierte Elektrolyte:

$$-\ln \gamma_{\pm} = \tilde{\chi} a (1 + \tilde{\chi} a)^{-1} \quad (2.61)$$

Bei dieser Beziehung wird das Eigenvolumen der Ionen durch den Parameter a (distance of closest approach) berücksichtigt.

Nach Bjerrum /26,27/ durchläuft bei assoziierten Elektrolyten die Wahrscheinlichkeit zum gegebenen Zentralion entgegengesetzt geladene Ionen anzutreffen, die sich in einer fiktiven um das Zentralion gelegten Kugelschale befinden, bei $R=q$ ein Minimum.

Die Lage des Minimums ergibt sich zu:

$$R^{\text{Min.}} = q = \frac{z_+ |z_-| e_0^2}{2 \epsilon k T} \quad (2.62)$$

Nähern sich Ionen auf einen Abstand $a \leq R \leq q$, so gelten sie nach Bjerrum als assoziiert.

Da das Gebiet der freien Ionen nach Bjerrum erst für $R > q$ beginnt, fordert Justice /28,29/ für den Aktivitätskoeffizienten assoziierter Elektrolyte folglich:

$$-\ln \gamma_{\pm} = \bar{\alpha} q (1 + \bar{\alpha} q)^{-1} \quad (2.63)$$

Mit

$$q = 0.5 a b \quad (2.64)$$

ergibt sich unter Berücksichtigung von Gl.(2.62) der Bjerrum-Parameter b zu:

$$b = \frac{z_+ |z_-| e_0^2}{a \epsilon k T} \quad (2.65)$$

Die Verwendung des mittleren molaren Aktivitätskoeffizienten in der Form von

$$-\ln \gamma_{\pm} = \frac{z_+ |z_-| e_0^2}{2 \epsilon k T} \bar{\alpha} \quad (2.66)$$

der sich aus dem DHO-Grenzgesetz ableitet, erscheint nicht sinnvoll, weil in diesem Fall die Ionen als punktförmige Ladungen mit $R=0$ betrachtet werden und somit deren Eigenvolumen keine Berücksichtigung findet.

2.4 LEITFÄHIGKEITSGLEICHUNGEN FÜR ELEKTROLYTGMISCHEN

Die Leitfähigkeitsmessungen in Elektrolytgemischen führen zu Größen, die sich ausschließlich auf die gegebene Elektrolytzusammensetzung der Mischung beziehen. Der Vergleich des Leitfähigkeitsverhaltens verschiedener Ionenarten untereinander wird jedoch nur möglich, wenn auf ein gemeinsames Standardsystem umgerechnet wird. Bei wäßrigen Lösungen soll unter dem Standardsystem reines, undissoziiertes Wasser verstanden werden.

Liegt ein Elektrolytgemisch aus zwei binären Elektrolyten mit einem gemeinsamen Anion vor, wobei die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit des einen Elektrolyten im Reinsystem gegeben sein soll, so gestattet es die Näherungslösung von Bischoff /32/, die Standardgrößen des unbekannten Elektrolyten aus den gegebenen Mischungsgrößen und dem bekannten Reinsystem zu bestimmen. Das verwendete Verfahren beruht auf der Kombination der Leitfähigkeitsgleichung von Fuoss-Onsager /17/ mit dem Mischungsprinzip von Mac Innes /30/.

Mit der Leitfähigkeitstheorie von Lee und Wheaton /38,39/ ist dagegen die Möglichkeit gegeben, Elektrolytgemische mit einer Vielzahl von Ionenarten beliebiger Ladung exakt zu erfassen.

2.4.1 MISCHUNGSREGEL FÜR NICHTASSOZIIERTE ELEKTROLYTE

Nach Mac Innes /30/ geht die allgemeine Gleichung (2.7) für die Leitfähigkeit einer Elektrolytmischung, die aus zwei nichtassozierten, binären Elektrolyten (I und II) besteht, über in

$$\kappa = \lambda_{I,1} \bar{c}_{I,1} + \lambda_{I,2} \bar{c}_{I,2} + \lambda_{II,1} \bar{c}_{II,1} + \lambda_{II,2} \bar{c}_{II,2} \quad (2.67)$$

Hierbei ist $\bar{c}_I$ bzw. $\bar{c}_{II}$ die ionale Äquivalentkonzentration.

Für den Fall eines binären Elektrolyten mit

$$\bar{c}_I = \bar{c}_{I,1} = \bar{c}_{I,2}$$

und

$$\bar{c}_{II} = \bar{c}_{II,1} = \bar{c}_{II,2} \quad (2.68)$$

folgt:

$$\kappa = (\lambda_{I,1} + \lambda_{I,2}) \bar{c}_I + (\lambda_{II,1} + \lambda_{II,2}) \bar{c}_{II} \quad (2.69)$$

Durch Einsetzen von Gl.(2.14) ergibt sich:

$$\kappa = \Lambda_I^\circ \bar{c}_I + \Lambda_{II}^\circ \bar{c}_{II} \quad (2.70)$$

Die Division durch die analytische Gesamtkonzentration

$$\bar{c}_{\text{ges}} = \bar{c}_I + \bar{c}_{II} \quad (2.71)$$

führt zu

$$\frac{\kappa}{\bar{c}_{\text{ges}}} = \Lambda_{\text{ges}}^\circ = \Lambda_I^\circ \frac{\bar{c}_I}{\bar{c}_{\text{ges}}} + \Lambda_{II}^\circ \frac{\bar{c}_{II}}{\bar{c}_{\text{ges}}} \quad (2.72)$$

Mit
$$\frac{\tilde{c}_I}{\tilde{c}_{ges}} = P_I \quad \text{und} \quad \frac{\tilde{c}_{II}}{\tilde{c}_{ges}} = P_{II} \quad (2.73)$$

folgt:

$$\Lambda_{ges} = \Lambda_I^0 P_I + \Lambda_{II}^0 P_{II} \quad (2.74)$$

Die Gleichung (2.74) stellt den als "Mischungsregel" in die Literatur eingegangenen Ausdruck dar. Hierbei ist Λ_{ges} die Gesamtäquivalentleitfähigkeit der Mischung zweier binärer Systeme und Λ_I^0 (Λ_{II}^0) die Leitfähigkeit, die der Elektrolyt I (II) bei $\tilde{c}_{ges}$ haben würde. Das so beschriebene quaternäre System geht in ein ternäres über, wenn die beiden Elektrolyte ein gemeinsames Anion oder Kation besitzen.

Aus Gleichung (2.74) ergibt sich mit

$$1 = P_I + P_{II} \quad (2.75)$$

der Ausdruck:

$$\Lambda_I^0 = \frac{\Lambda_{ges} - (1 - P_I) \Lambda_{II}^0}{P_I} \quad (2.76)$$

Die Gleichung (2.76) ermöglicht es, die Äquivalentleitfähigkeit des Elektrolyten I zu berechnen, wenn die Konzentration von Elektrolyt I und II sowie die Äquivalentleitfähigkeit des Elektrolyten II bekannt sind.

2.4.2 MISCHUNGSREGEL FÜR ASSOZIIERTE ELEKTROLYTE

Für die Leitfähigkeit einer Lösung, die zwei binäre, assoziierte bzw. einstufig dissoziierende Elektrolyte enthält, ergibt sich für die "Mischungsregel" folgender Ausdruck:

$$\Lambda_{\text{ges}} = \Lambda_1^0 \alpha_1 \bar{r}_1 + \Lambda_{\text{II}}^0 \alpha_{\text{II}} \bar{r}_{\text{II}} \quad (2.77)$$

Wie bereits erwähnt ist eine Voraussetzung für die Anwendung der "Mischungsregel", daß sich beide Elektrolyte hinsichtlich der interionischen Wechselwirkungen ähnlich verhalten.

Deshalb ist es notwendig, mit einem Mittelwert der von den Elektrolyten I und II in der Mischung erzeugten Dissoziationsanteile zu rechnen.

Es gilt:

$$\alpha_{\text{ges}} = \alpha_1 \bar{r}_1 + \alpha_{\text{II}} \bar{r}_{\text{II}} \quad (2.78)$$

Für die gesamte ionale Konzentration $\bar{c}_{j,\text{ges}}$ der Elektrolytmischung ergibt sich somit:

$$\bar{c}_{j,\text{ges}} = \bar{c}_{\text{ges}} \alpha_{\text{ges}} = \bar{c}_1 \alpha_1 + \bar{c}_{\text{II}} \alpha_{\text{II}} \quad (2.79)$$

wobei $\bar{c}_1$ ($\bar{c}_{\text{II}}$) die analytische Äquivalentkonzentration des Elektrolyten I (II) ist.

Durch Einsetzen von Gl.(2.79) in Gl.(2.77) folgt:

$$\begin{aligned} \Lambda_{\text{ges}} &= \Lambda_1^0 (\alpha_{\text{ges}} - \alpha_{\text{II}} \bar{r}_{\text{II}}) + \Lambda_{\text{II}}^0 (\alpha_{\text{ges}} - \alpha_1 \bar{r}_1) = \\ &= \Lambda_1^0 \alpha_{\text{ges}} - \Lambda_1^0 \alpha_{\text{II}} \bar{r}_{\text{II}} + \Lambda_{\text{II}}^0 \alpha_{\text{ges}} - \Lambda_{\text{II}}^0 \alpha_1 \bar{r}_1 \end{aligned} \quad (2.80)$$

Der Anteil der Äquivalentleitfähigkeit $\dot{\Lambda}$ des Elektrolyten I bzw. II an der Gesamtleitfähigkeit ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\dot{\Lambda}_I = \Lambda_I^e \alpha_{ges} - \Lambda_I^e \alpha_{II} P_{II} \quad (2.81)$$

bzw.

$$\dot{\Lambda}_{II} = \Lambda_{II}^e \alpha_{ges} - \Lambda_{II}^e \alpha_I P_I$$

Mit

$$\bar{\Lambda} = \Lambda^e \cdot \alpha_{ges} \quad (2.82)$$

geht Gl.(2.81) über in:

$$\dot{\Lambda}_I = \bar{\Lambda}_I - \Lambda_I^e \alpha_{II} P_{II} \quad (2.83)$$

bzw.

$$\dot{\Lambda}_{II} = \bar{\Lambda}_{II} - \Lambda_{II}^e \alpha_I P_I$$

Unter Berücksichtigung der getroffenen Voraussetzungen ist die Gesamtäquivalentleitfähigkeit der Lösung:

$$\Lambda_{ges} = \dot{\Lambda}_I + \dot{\Lambda}_{II} \quad (2.84)$$

Die in diesem Kapitel auftretenden Mischungsgrößen sind nicht mit den Werten für das jeweilige Reinsystem identisch, weil sich in dem Elektrolytgemisch zwischen den verschiedenen Ionenarten unterschiedliche Ion-Ion-Wechselwirkungskräfte ausbilden. Hierdurch kommt es dann zu einer Auswirkung auf die Aktivitätskoeffizienten und auf das Massenwirkungsgesetz der in der Mischung vorkommenden Teilchenarten.

Eine bessere Übereinstimmung zwischen Rein- und Mischsystem ergibt sich im Falle gleichartiger Elektrolyte, bei denen die Ladung der Kationen bzw. Anionen gleich sind. In diesem Falle würden sich nur die unterschiedlichen Beweglichkeiten der Kationen bzw. Anionen auf die Koeffizienten der Leitfähigkeitsgleichung auswirken.

Bischoff /31,32/ berücksichtigt durch eine Näherungsbetrachtung die Wechselwirkungskräfte der beiden binären Elektrolyte und erhält so eine bessere Anpassung an die Gegebenheiten der Mischung.

Diese Näherungslösung soll im folgenden Kapitel betrachtet werden.

2.4.3 NÄHERUNGSLÖSUNG DER MISCHUNGSREGEL FÜR ASSOZIIERTE ELEKTROLYTE

In der ersten von Bischoff /31/ vorgeschlagenen Näherungslösung der Mischungsregel für assoziierte Elektrolyte wird das unterschiedliche Assoziationsverhalten der beiden Elektrolyte in der Mischung berücksichtigt. Bezüglich der interionischen Wechselwirkungen wird jedoch eine völlige Substituierbarkeit der beiden Mischungsanteile vorausgesetzt, d.h. es liegen gleichwertige Elektrolyte vor. Diese Voraussetzung muß zu einem Fehler führen, weil alle Terme der Fuoss-Onsager-Gleichung von λ_j^0 abhängen.

Diese interionischen Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Ionen wurden von Bischoff /32/ durch eine weitere Näherungslösung in Rechnung gesetzt.

Er geht, analog zu Debye-Hückel, von der Überlegung aus, daß in einer Elektrolytlösung ein Kation im zeitlichen Mittel vorzugsweise mit Anionen, bzw. ein Anion mit Kationen umgeben sein wird.

Die Wechselwirkungskräfte zwischen Anionen und Kationen untereinander werden bei geringen Konzentrationen zu vernachlässigen sein. Mit zunehmender Konzentration werden die Ion-Ion-Abstände jedoch kleiner, so daß die Kräfte zwischen gleichgeladenen Ionen zunehmen.

Es ist dabei zu beachten, ob die interionischen Wechselwirkungen zwischen Teilchen gleichen Ladungsvorzeichens von Ionen der gleichen oder unterschiedlicher Art hervorgerufen werden, weil sich letztere in ihrem elektrochemischen Verhalten unterscheiden können.

Bei der folgenden Betrachtung wird das Debye-Hückel-Grenzgesetz (2.27) auf eine Elektrolytlösung angewendet, die nur einen einzigen Elektrolyten enthalten soll:

Dann gilt:

$$\Lambda_1 = \Lambda_1^\circ - S_1 \sqrt{I} \quad (2.85)$$

Durch Zugabe an Elektrolyt I wird die Ionenstärke I erhöht und die Äquivalentleitfähigkeit entsprechend verringert.

Es gilt dann

$$\Lambda_1 - |\Delta \Lambda_1| = \Lambda_1^\circ - S_1 \sqrt{I_s} \quad (2.86)$$

mit

$$I_s = I + |\Delta I| \quad (2.87)$$

Die Differenz von Gl.(2.85) und Gl.(2.86) gibt die Änderung der Äquivalentleitfähigkeit $|\Delta \Lambda_I|$ an:

$$|\Delta \Lambda_I| = S_I \sqrt{I_s} - S_I \sqrt{I} \quad (2.88)$$

bzw.

$$\frac{|\Delta \Lambda_I| + S_I \sqrt{I}}{S_I \sqrt{I_s}} = 1 \quad (2.89)$$

Wird die Ionenstärke anstelle von Elektrolyt I durch Zugabe von Elektrolyt II erhöht, so ergibt sich eine Änderung der Äquivalentleitfähigkeit $|\Delta \Lambda_{II}|$ entsprechend der Gleichung (2.89):

$$\frac{|\Delta \Lambda_{II}| + S_I \sqrt{I}}{S_I \sqrt{I_s}} = X'_I \neq 1 \quad (2.90)$$

Bei Gl.(2.90) handelt es sich bereits um ein Mischungs-
system, so daß anstelle von $|\Delta \Lambda_{II}|$ und des im Nenner
stehenden S-Termes für das Reinsystem, die nicht zu-
gänglichen Mischungsgrößen verwendet werden müßten.
Gleichung (2.90) ist somit eine Näherungslösung, so daß
der Quotient ungleich eins ist.

Für die Änderung der Äquivalentleitfähigkeit $|\Delta \Lambda_{II}|$ des
Elektrolyten II ergibt sich analog Gl.(2.88)

$$|\Delta \Lambda_{II}| = S_{II} \sqrt{I_s} - S_{II} \sqrt{I} \quad (2.91)$$

Das Einsetzen von Gl.(2.91) in Gl.(2.90) führt zu
einem Ausdruck X'_I :

$$\frac{S_I \sqrt{I} + S_{II} \sqrt{I_s} - S_{II} \sqrt{I}}{S_I \sqrt{I_s}} = X'_I \quad (2.92)$$

bzw.

$$S_I \sqrt{I} + S_{II} (\sqrt{I_s} - \sqrt{I}) = X'_I S_I \sqrt{I_s} \quad (2.93)$$

Wird der E' -Term der Fuoss-Onsager-Gleichung analog behandelt, so ergibt sich die Leitfähigkeitsdifferenz $|\Delta\Lambda^E|$ zu:

$$|\Delta\Lambda^E| = S(\sqrt{I_s} - \sqrt{I}) + E'(I \ln I - E'_I \ln I_s) \quad (2.94)$$

Die Anwendung dieser Gleichung auf das System I und die anschließende Umformung analog den Gln. (2.86) bis (2.90) ergibt:

$$\frac{S_1 \sqrt{I} - E'_I I \ln I + |\Delta\Lambda^E_{II}|}{S_1 \sqrt{I_s} - E'_I I_s \ln I_s} = \zeta'_I \quad (2.95)$$

Einen Ausdruck für $|\Delta\Lambda^E_{II}|$ wird durch Anwenden von Gl. (2.94) auf das System II erhalten.

Mit den Gln. (2.93) und (2.94) ergibt sich dann:

$$\frac{X'_I S_1 \sqrt{I_s} + E'_{II} (I \ln I - I_s \ln I_s) - E'_I I \ln I}{S_1 \sqrt{I_s} - E'_I I_s \ln I_s} = \zeta'_I \quad (2.96)$$

Die Einbeziehung des J_1 -Terms der Fuoss-Onsager-Gleichung führt analog den vorausgegangenen Betrachtungen zu einer Leitfähigkeitsdifferenz $|\Delta\Lambda^J|$ von:

$$|\Delta\Lambda^J| = S(\sqrt{I_s} - \sqrt{I}) + E'(I \ln I - I_s \ln I_s) + J_1 I - J_1 I_s \quad (2.97)$$

Für die Elektrolytmischung resultiert dann ein ζ'_I von:

$$\frac{S_1 \sqrt{I} - E'_I I \ln I - J_1 I + |\Delta\Lambda^J_{II}|}{S_1 \sqrt{I_s} - E'_I I_s \ln I_s - J_1 I_s} = \zeta'_I \quad (2.98)$$

bzw.

$$\begin{aligned} \zeta'_I (S_1 \sqrt{I_s} - E'_I I_s \ln I_s) - J_1 I \Delta II - J_1 I &= \\ &= \zeta'_I (S_1 \sqrt{I_s} - E'_I I_s \ln I_s - J_1 I_s) \end{aligned} \quad (2.99)$$

Unter Verwendung der Fuoss-Onsager-Gleichung ergibt sich somit für eine Mischung zweier binärer, assoziierter Elektrolyte der folgende Ausdruck:

$$\bar{\Lambda}_I = \alpha_{ges} (\Lambda_I^0 - \zeta_I' (S_I \sqrt{I_s} - E_I' I_s \ln I_s - J_I I_s))$$

bzw.

(2.100)

$$\bar{\Lambda}_{II} = \alpha_{ges} (\Lambda_{II}^0 - \zeta_{II}' (S_{II} \sqrt{I_s} - E_{II}' I_s \ln I_s - J_{II} I_s))$$

2.4.4 LEITFÄHIGKEITSGLEICHUNG FÜR ELEKTROLYTGMISCHE NACH LEE UND WHEATON

Die "Leitfähigkeitsgleichungen der vollständigen Form", wie sie u.a. von Fuoss und Onsager /17/ aufgestellt wurden, gelten lediglich für einen einzigen symmetrischen Elektrolyten in der Lösung.

Quint und Viallard /33,34,35/ verwendeten die von Kim und Onsager /36/ vorgeschlagene Näherung für Elektrolytgemische, die auf den Arbeiten von Fuoss und Onsager aufbauen. Sie entwickelten in Verbindung mit einem geeigneten elektrophoretischen Term einen Ausdruck für die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit einer Vielzahl von Ionenarten beliebiger Ladung.

Der Relaxationsterm der Quint-Viallard-Gleichung wurde von Lee und Wheaton /37/ um einen $J_{3/2}$ - und einen $J_{5/2}$ -Term erweitert, was jedoch lediglich eine geringfügige Verbesserung der Leitfähigkeitsergebnisse brachte.

Aufbauend auf die Quint-Viallard-Gleichung entwickelten aber Lee und Wheaton /38,39/ ihrerseits eine Leitfähigkeitsgleichung unter Berücksichtigung eines Modells für Ionen in Lösung, das auf der Vorstellung von Gurney /40/ beruht.

Dieses "Neue Modell" hat eine wichtige Verbesserung gegenüber dem sog. "Primitiv Modell", auf dem die bisher betrachteten Leitfähigkeitsgleichungen basieren.

Im "Primitiv Modell" werden die Ionen als starre Kugeln angesehen, die von einer unpolarisierbaren Sphäre mit dem Radius $R=a$ umgeben sind.

Das Lösungsmittel wird als Kontinuum betrachtet und entsprechend für die Viskosität η und die Dielektrizitätskonstante ϵ die Werte des ungestörten Lösungsmittels verwendet, wodurch die dielektrische Sättigung in der näheren Umgebung des Ions vernachlässigt wird.

Die auf dieser Modellvorstellung beruhenden Anfangsgleichungen für die Leitfähigkeit gehen von vollständig dissoziierten Elektrolyten aus und berücksichtigen die Ionenassoziation über Einführung des Massenwirkungsgesetzes (MWG) für das Assoziationsgleichgewicht.

Das "Neue Modell" versucht die physikalischen Gegebenheiten in der Lösung differenzierter zu beschreiben, indem es die dielektrische Sättigung des Lösungsmittels in der Nähe des Ions berücksichtigt und die Trennung von Nah- und Fernwirkungskräfte vornimmt.

Ein polares Lösungsmittel in der Umgebung des Ions läßt sich danach in drei Bereiche aufteilen:

Im Bereich I ($r_{\text{Kristall}} < R < r_{\text{Hyd}}$), der unmittelbar das Ion umgibt, sind alle Lösungsmittel-Moleküle im Feld des Zentralions ausgerichtet, so daß eine dielektrische Sättigung stattfindet.

Der Bereich II ($r_{\text{Hyd.}} < R < R_{\text{max}}$) ist dadurch gekennzeichnet, daß auch hier die Struktur des Lösungsmittels vom Feld des Zentralions beeinflusst wird und dadurch eine Veränderung der Dielektrizitätskonstanten gegenüber der im ungestörten Lösungsmittel eintritt.

In einem Abstand $R > R_{\text{max}}$ vom Ion beginnt der Bereich III der freien Ionen, in dem die ungestörten Zustände des Lösungsmittels gelten.

Die Nahwirkungskräfte können hier vernachlässigt werden, so daß nur noch Coulomb'sche Kräfte zum Tragen kommen.

Bei Überlappung der zweiten Sphären von Kation und Anion kommt es zur Ionenassoziation, gleichgültig, ob es sich um ein Kontakt- oder ein durch Solvathüllen getrenntes Ionenpaar handelt.

Hierbei wird die vereinfachende Annahme gemacht, daß sich der stabile Zustand der Ionenassoziation sehr schnell einstellt und die neu entstandene Spezies dann als ein Teilchen wandert.

Der Abstandsparameter R ergibt sich bei beiden Modellen durch das Fitten der theoretischen Kurve für die Leitfähigkeit an die experimentellen Daten.

Die aus diesen Überlegungen heraus entwickelte Leitfähigkeitsgleichung von Lee und Wheaton lautet in der allgemeinen Form:

$$\lambda_j = \lambda_j^0 (1 + z_j \sum_{\rho=2}^{\infty} X_{j\rho} \sum_{v=1}^{\infty} \tau_v X_v^0 [A_v^0(\tau)(\beta \bar{x}) + B_v^0(\tau)(\beta \bar{x})^2 + C_v^0(\tau)(\beta \bar{x})^3]) -$$

$$- \frac{|z_j|(\bar{x} \bar{\tau})}{(1 + \tau)} (1 + v_j^{(1)} \tau(\beta \bar{x}) + v_j^{(2)}(\tau)(\beta \bar{x})^2 + \Pi_j^{(5)} \tau/6)$$

(2.101)

Hierbei ist:

$$\tau = \bar{\alpha} R \quad (2.102)$$

$$A_V^p(\tau) = \Pi_V^{(1)} C_{1,p}(\tau) \quad (2.103)$$

$$B_V^p(\tau) = (\Pi_V^{(1)} C_{4,p}(\tau) + \Pi_V^{(2)} [C_{2,p}(\tau) + C_{5,p}(\tau)] + \Pi_V^{(3)} C_{3,p}(\tau) + G_V^p(\tau)) \quad (2.104)$$

$$C_V^p(\tau) = \Pi_V^{(4)} C_{7,p}(\tau) \quad (2.105)$$

$C_{1,p}(\tau)$ bis $C_{8,p}(\tau)$ sind durch folgende Gleichungen zugänglich:

$$C_{1,p}(\tau) = (1 + (1 + \sqrt{q_p})\tau/2) / (3(1 + \sqrt{q_p})(1 + \tau)(1 + \sqrt{q_p}\tau + \bar{q}_p\tau^2/2)) \quad (2.106)$$

$$C_{2,p}(\tau) = (\text{Tr}((2 + \sqrt{q_p})\tau) + 1/2) / (6(1 + \tau)^2(1 + \sqrt{q_p}\tau + \bar{q}_p\tau^2/2)) \quad (2.107)$$

$$C_{3,p}(\tau) = (\Omega \ln(3/(2 + \sqrt{q_p}))) / (6(1 + \tau)^2(1 - \bar{q}_p)(1 + \sqrt{q_p}\tau + \bar{q}_p\tau^2/2)) \quad (2.108)$$

$$C_{4,p}(\tau) = (\Omega^2 / (24(1 + \tau)^2(1 + \sqrt{q_p}\tau + \bar{q}_p\tau^2/2))) (4 / (1 - \bar{q}_p)) \cdot$$

$$\cdot \ln(3/(2 + \sqrt{q_p})) + (2(1 + \sqrt{q_p})) / (3(2 + \sqrt{q_p}))$$

$$C_{5,p}(\tau) = (12(1 + \tau)(1 + \sqrt{q_p}\tau + \bar{q}_p\tau^2/2))^{-1} (((\bar{q}_p - 1) - \sqrt{q_p}/2 +$$

$$+ \sqrt{q_p}(1 - \bar{q}_p)\tau/2) / \sqrt{q_p} - (1 - \bar{q}_p^2) \text{Tr}((1 + \sqrt{q_p})\tau / \bar{q}_p -$$

$$- \bar{q}_p(1 + \tau + \tau^2/2) \text{Tr}(\sqrt{q_p}\tau) + (1 + \sqrt{q_p}\tau) \text{Tr}(\tau) / \bar{q}_p))$$

$$C_{6,p,l}(\tau) = (((1+\tau)(1+\sqrt{q_p}\tau + q_p\tau^2/2)(1+\sqrt{q_l}\tau + q_l\tau^2/2)))^{-1}. \quad (2.111)$$

$$\begin{aligned} & \cdot ((-(\sqrt{q_l} + q_p)(1-\sqrt{q_l}) - (q_p(1-q_l) - (1-\sqrt{q_l})(\sqrt{q_p}\sqrt{q_l}-1)/2)\tau)/ \\ & / \sqrt{q_p}\sqrt{q_l} - (1+\sqrt{q_l}\tau + q_l\tau^2/2)(1-q_p^2) + \text{Tr}((1+\sqrt{q_p})\tau)/q_p + (1+\sqrt{q_l}\tau + \\ & + q_l\tau^2/2)(1+\sqrt{q_p}\tau)\text{Tr}(\tau)/q_p + (q_l^2 - q_p^2)(1+\tau + \tau^2/2)\text{Tr}((\sqrt{q_l} + \\ & + \sqrt{q_p})\tau)/q_l q_p + (1+\tau + \tau^2/2)(q_p^2(1-q_l)(1+\sqrt{q_l}\tau + q_l\tau^2/2) - \\ & - q_l^2(1+\sqrt{q_p}\tau))\text{Tr}(\sqrt{q_p}\tau)/q_l q_p) \end{aligned}$$

$$C_{7,p}(\tau) = -((3+\sqrt{q_p})\text{Tr}((3+\sqrt{q_p})\tau))/(18(1+\tau)^3(1+\sqrt{q_p}\tau + q_p\tau^2/2)) \quad (2.112)$$

$$\begin{aligned} C_{8,p}(\tau) = & (- (1-q_p)\text{Tr}(\tau)/2q_p + (1-q_p^2)\text{Tr}((1+\sqrt{q_p})\tau)/(2q_p^2(1+\sqrt{q_p}\tau + \\ & + q_p\tau^2/2)) + (3+\sqrt{q_l})(1-q_l)/(6\sqrt{q_l}) - (8(2-q_l) - \\ & - 5\sqrt{q_l} - 3\sqrt{q_l})\tau/24) \end{aligned}$$

$G_V^p(\tau)$ in Gl. (2.104) ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} G_V^p(\tau) = & (1/12) \sum_{i=1}^3 (\sqrt{q_i} z_i z_V / (\omega_i + \omega_V)) \sum_{l=2}^3 (\tau_0 X_0^l z_0) (\omega_i X_V^l - \\ & - \omega_V X_i^l) C_{6,p,l}(\tau) \end{aligned} \quad (2.113)$$

Die weiteren funktionellen Zusammenhänge der Gl.(2.101) sind der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen:

$$v_j^{(1)} = -z_j \sum_{p=2}^{\infty} \chi_{j \vee p}^p t_{\vee} \chi_{\vee}^p (z_{\vee} C_{\vee p}(\tau)/2 - \omega_j \Pi_{\vee}^{(6)} C_{1,p}(\tau)) - \quad (2.114)$$

$$- 0.5 (z_j \Omega (Tr(2\tau)/(1+\tau)^2 + \ln(2/3)) - \Omega^2/6)(1+\tau)$$

$$v_j^{(2)} = -z_j^2 \Theta Tr(3\tau)/(2(1+\tau)^2) \quad (2.115)$$

$$\Pi_j^{(1)} = \sum_{i=1}^{\infty} \xi_{ji} \quad \text{mit} \quad (2.116)$$

$$\xi_{ji} = \vec{v}_i (z_i \omega_i - z_j \omega_j) / (\omega_i + \omega_j) \quad (2.117)$$

$$\Pi_j^{(2)} = z_j \sum_{i=1}^{\infty} \xi_{ji} z_i \quad (2.118)$$

$$\Pi_j^{(3)} = \sum_{i=1}^{\infty} \xi_{ji} (z_i + z_j) \quad (2.119)$$

$$\Pi_j^{(4)} = z_j^2 \sum_{i=1}^{\infty} \xi_{ji} z_i^2 \quad (2.120)$$

$$\Pi_j^{(5)} = \sum_{i=1}^{\infty} \xi_{ji} / z_i \quad (2.121)$$

$$\Pi_j^{(6)} = \sum_{i=1}^{\infty} \vec{v}_i (z_i - z_j) / (\omega_i + \omega_j) \quad (2.122)$$

$$\chi_j^p = N_p \omega_j / (\omega_j^2 - \alpha_p^2), \quad \text{wobei} \quad (2.123)$$

$$N_p^{-2} = \sum_{i=1}^{\infty} t_i \omega_i^2 / (\omega_i^2 - \alpha_p^2)^2 \quad (2.124)$$

α_p sind Lösungen der Gleichung:

$$\alpha_p \sum_i t_i / (\omega_i^2 - \alpha_p^2) = 0 \quad (2.125)$$

Für die Grenzüberführungszahl t_i gilt:

$$t_i = n_i e_i^2 \omega_i / \sum_{i=1}^s n_i e_i^2 \omega_i \quad (2.126)$$

mit $e_i = z_i e_0$ (2.127)

e_i : Ladung des i -Ions (in e.s.u.)

n_i : freie Ionenkonzentration von i -Ionen in (Ion/cm³)

ω_i : absolute Beweglichkeit eines Ions der i -ten Art
bei "unendlicher Verdünnung"

$$\bar{\omega} = \sum_{i=1}^s n_i e_i^2 \omega_i / \sum_{i=1}^s n_i e_i^2 \quad (2.128)$$

$$\bar{q}_p = \sum_i \bar{\omega} t_i \omega_i / (\omega_i^2 - \alpha_p^2) \quad (2.129)$$

$$\bar{\tau} = F e_0 / 3 \pi \eta \quad (2.130)$$

$$\Omega = \sum_{i=1}^s \hat{v}_i z_i \quad (2.131)$$

$$\Theta = \sum_{i=1}^s \hat{v}_i z_i^2 \quad (2.132)$$

$$\beta = e_0^2 / \epsilon k T \quad (2.133)$$

3 THEORIE DER ÜBERFÜHRUNGSZAHLEN

3.1 DIE HITTDORFSCHES ÜBERFÜHRUNGSZAHL

Die Hittdorfsche Überföhrungszahl t_i gibt den Anteil der von einer Ionenart i transportierten Ladung zur Gesamtmenge der von sämtlichen Ionen des Elektrolyten in der gleichen Zeit transportierten Elektrizitätsmenge an.

Die Verknüpfung der Überföhrungszahl nach Hittorf mit der Ionenleitfähigkeit ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$t_i = \frac{I_i}{I} = \frac{|z_i| c_i \lambda_i}{\sum_j |z_j| c_j \lambda_j} = \frac{|z_i| c_i \lambda_i}{\kappa} \quad (3.1)$$

Die Summation von Gl.(3.1) über alle Ionensorten... führt definitionsgemäß zu:

$$\sum_i t_i = 1 \quad (3.2)$$

Bei bekannter Abhängigkeit der Einzelionenleitfähigkeit von der ionalen Konzentration c_j ist es mit Gl.(3.1) möglich die entsprechenden Hittdorfschen Überföhrungszahlen zu berechnen.

Für die Grenzüberföhrungszahl t_i^0 gilt:

$$t_i^0 = \lambda_i^0 / \Lambda^0 \quad (3.3)$$

3.2 DIE KOMPONENTENÜBERFÜHRUNGSZAHL

Die Hittdorfsche Überföhrungszahl, als ionenspezifische GröÖe, ist einer direkten Bestimmung nur im Falle nicht-assoziiierter oder assoziierter symmetrischer Elektrolyte zugänglich, wobei der Transport der Solvathölle nicht berücksichtigt wird.

Ist der Elektrolyt jedoch der Hydrolyse oder Komplexbildung unterworfen, so können die sich neu bildenden Teilchen am Ladungstransport teilnehmen, wodurch die Überföhrungszahl nach Hittorf hinfällig wird.

Deshalb wurde der Begriff der Ionenkomponente eingeföhrt /41/ die den Ladungstransport übernimmt.

Unter Ionenkomponenten werden die ionenbildenden Bestandteile des Elektrolyten verstanden, mit denen sich sämtliche vorhandenen Teilchenarten additiv aufbauen lassen. Hierbei ist es gleichgültig, ob die Ionenkomponente in der Lösung real existiert oder nicht.

Die Komponentenüberföhrungszahl T_R kann analog der Hittdorfschen Überföhrungszahl definiert werden /42/:

$$T_R = I'_R / I'' = ((z_R / |z_R|) \sum_i z_i c_i \lambda_i \bar{n}_{R,i}) / \kappa \quad (3.4)$$

Hierbei ist z_R die Ladungszahl, die die Komponente besitzen würde, wenn sie ional vorläge.

Der Faktor $z_R / |z_R|$ gibt somit die Richtung des Nettotransportes der Komponente R an.

$\bar{n}_{R,i}$ ist gegeben durch:

$$\bar{n}_{R,i} = (z_R/|z_i|) \bar{n}_{R,i} \quad (3.5)$$

wobei $\bar{n}_{R,i}$ die Zahl der Mole der Ionenkomponente R pro Mol der Teilchenart i angibt.

I_R wird als Komponentenstrom bezeichnet, der durch die Komponente R hervorgerufen wird.

Einsetzen von Gl.(3.5) in Gl.(3.4) ergibt:

$$I_R = (z_R/\kappa) \sum_i (z_i/|z_i|) c_i \lambda_i \bar{n}_{R,i} \quad (3.6)$$

Für den in der vorliegenden Arbeit zu berücksichtigenden Sonderfall eines 2:1-Elektrolyten ergibt sich für die Kationen-Komponente bei der

$$z_R = 2 \quad \text{und} \quad n_{R,i} = 1$$

beim Vorliegen einkerniger Ionenspezies:

$$I_R = (2/\kappa) \sum_i (z_i/|z_i|) c_i \lambda_i \quad (3.7)$$

4 THEORETISCHE GRUNDLAGEN ZUR PRAKTISCHEN DURCHFÜHRUNG VON LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN

Der elektrische Widerstand einer Elektrolytlösung wird durch das Ohmsche Gesetz beschrieben (s. Gl. 2.4), aus dem sich durch Umformung ergibt:

$$R = (C/\kappa) = C / (\kappa_{Lsg} - \kappa_0) \quad (4.1)$$

Unter Berücksichtigung, daß

$$\kappa = \kappa_{Lsg} - \kappa_0 = C (R_{Lsg}^{-1} - R_0^{-1}) \quad (4.2)$$

ergibt sich für die Zellkonstante C:

$$C = \kappa / (R_{Lsg}^{-1} - R_0^{-1}) = \kappa / (G_{Lsg} - G_0) \quad (4.3)$$

Hierbei ist G_0 der Leitwert des Lösungsmittels.

Mittels Gl.(4.3) läßt sich, bei bekannter Zellkonstante, die Leitfähigkeit des Elektrolyten durch Widerstandsmessungen ermitteln.

Die Bestimmung der Zellkonstanten wird in Kapitel 8.2 beschrieben.

5 SCHUTZMASSNAHMEN

Plutonium und Neptunium sind wegen ihrer Eigenschaft als α -Strahler und ihres biologischen Verhaltens als Radiotoxine anzusehen /43,44,45/.

Die äußere Strahlung stellt hierbei keine Belastung für den Körper dar, weil die strahlungsempfindlichen Zellschichten der Haut in einer Tiefe von 0,06 mm bis 0,07 mm liegen, und die α -Teilchen im Gewebe lediglich eine Reichweite von 0,03 mm besitzen.

Die Strahlung wirkt sich daher nur nach Inhalation, oraler Inkorporation und Resorption aus kontaminierten Verletzungen aus.

Das Plutonium wird im Blut vorwiegend an Transferrin und in etwas geringerem Ausmaß an Albumin gebunden.

Ein großer Teil der Aktivität verläßt den Körper wieder. Gefährlich sind die abgelagerten Mengen in Lunge, Leber und Knochenmark, weil sie diese kritischen Organe durch degenerative Veränderungen schädigen.

Zur Radiotoxizität kommt noch die chemische Giftigkeit, die in den entsprechenden kritischen Organen mit relativ niedriger Latenzzeit zur Bildung von Tumoren führt.

Das Neptunium nimmt hierbei unter den Transuranen insofern eine Sonderstellung ein, als daß seine chemische Giftigkeit die Radiotoxizität übertrifft.

Das Plutonium ist als Radiotoxin am ehesten mit dem Radium zu vergleichen. Daher wurde zur Festlegung der zulässigen Höchstmengen an Plutonium im Gesamtkörper, bezogen auf die Knochen als kritisches Organ, die Erfahrungen beim Umgang mit Radium herangezogen.

Die Jahresaktivitätszufuhr für Inhalation und Ingestion sowie die maximale Aktinidkonzentration in der Luft sind in der Strahlenschutzverordnung /47/ festgelegt.

Um auch kleinste Mengen an Plutonium und Neptunium feststellen zu können, die eventuell unbemerkt in den Körper gelangten, wurden regelmäßige Urinuntersuchungen vorgenommen.

Die Durchführung der Plutonium- und Neptuniumarbeiten erfolgte zum Schutz vor Inhalation und Inkorporation in drei geschlossenen Handschuhkästen (Fa. Draht & Schrader, Bruchhausen, Modell GFK Typ B2), die nebeneinander angeordnet und durch Schleusen untereinander verbunden sind. In den Handschuhkästen (glovesboxes) wird mittels eines Ringgebläses (Fa. Siemens, Berlin, Typ 2 CH 3) ein Unterdruck von -15 bis -30 mm Wassersäule aufrecht erhalten, um das Austreten von Aktivitäten zu verhindern. Der Unterdruck wird an jedem Handschuhkasten überwacht. Die Zu- und Abluft der Box wird durch je zwei PVC-Absolutfilter (Fa. Schneider-Poelmann, 50 m³/h) geleitet.

Um eine Kontamination der Haut aufgrund eines defekten Boxenhandschuhes zu vermeiden, wurde der Arbeitskittel mittels Klebeband am Handgelenk verschlossen und die Hände durch OP-Handschuhe geschützt. Nach dem Herausziehen der Hände aus den Glovebox-Handschuhen wurden die OP-Handschuhe auf Kontamination überprüft. Hierzu diente ein Arbeitsplatz-Monitor der Fa. Münchener Apparatebau, Typ TBM 2. Das Einbringen von Gegenständen und Substanzen in die Handschuhkästen erfolgte über Deckelschleusen (T-Schleusen) oder bei größeren Geräten durch Anwendung der Schweißsack-Technik /46,48/. Das Ausschleusen geschah anschließend nach der Schweißsack-Technik.

Bei höheren Strahlendosen wurde zum Schutz vor der γ -Strahlung des Am-241, das über β^- -Zerfall aus Pu-241 entsteht, Bleifolie bzw. Bleinitratlösung als Abschirmmaterial verwendet.

Bei den Neptunium-Arbeiten wurde die γ -Strahlung des Pa-233 und des U-233 mit in die Strahlenschutzüberlegungen einbezogen. Das Pa-233 entsteht durch α -Zerfall des Np-237 und geht seinerseits durch β^- -Emission in U-233 über.

Das radiochemische Gleichgewicht zwischen Np-237 und Pa-233 stellt sich infolge der kurzen Halbwertszeit des Protaktiniums von 27 Tagen bereits nach 270 Tagen ein.

Beim Arbeiten in Handschuhkästen ist die Greiftiefe beschränkt, die Sicht ist reduziert und Tasten und Hören größtenteils ausgeschaltet. Hinzu kommt, daß der Wechsel des Arbeitsortes durch die anzuwendende Schleusentechnik viel Zeit kostet.

So kommt es, daß für die Arbeit in Gloveboxen ein etwa 5-10 mal größerer Zeitaufwand anzusetzen ist, als bei herkömmlichen chemischen Operationen.

6 EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN

6.1 HERSTELLUNG DER AKTINIDLÖSUNGEN

6.1.1 AUSGANGSSUBSTANZEN

6.1.1.1 Plutonium

Es standen drei Plutoniumchargen zur Verfügung:

- a. Vom Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, erhielten wir 1,145 g PuO_2 . Dieses Plutonium bestand zu 99,1 % aus dem Isotop Pu-239 und wurde für Vorversuche verwendet.
- b. Das Bureau Central de Mesures Nucleaires, Geel, Belgien, lieferte uns 5 mg Pu als Plutoniumnitrat in salpetersaurer Lösung (460 μg Pu/ml) mit folgender Isotopenzusammensetzung (Stichtag: Dez. 1970):

Pu-239	:	99,157 %	;	Pu-238	:	0,005 %
Pu-240	:	0,817 %	;	Pu-242	:	0,005 %
Pu-241	:	0,016 %	.			
- c. Vom Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK), Institut für Heiße Chemie, wurden 8,5 g Pu als Plutoniumnitrat in salpetersaurer Lösung (188 mg Pu/ml) leihweise zur Verfügung gestellt.

Die aus PUREX-Prozeßlösung hergestellte Plutonium-Lösung enthielt keine Angaben bezüglich der Isotopenzusammensetzung sowie der nuklearen und chemischen Reinheit.

Durch Aufnahme eines Massenspektrums konnte folgende Isotopenzusammensetzung ermittelt werden:

Pu-239	:	80,471 %	;	Pu-238	:	0,071 %
Pu-240	:	17,334 %	;	Pu-242	:	0,678 %
Pu-241	:	1,445 %				

Ein γ -Spektrum ergab weiterhin das Vorhandensein von Am-241, das wie U-237 als Zerfallsprodukt von Pu-241 entsteht.

Weitere Angaben zur γ -Spektrometrie s. Kap. 6.2.1.1.3 .

6.1.1.2 Neptunium

Für die Neptunium-Untersuchungen standen 2,9 g Np-237 aus zwei Chargen zur Verfügung, die uns vom KfK, Institut für Heiße Chemie, leihweise zur Verfügung gestellt worden waren.

Das Neptunium lag als NpO_2 -Pulver vor.

6.1.2 AUFLÖSEN DER AKTINIDOXIDE

Die Reaktionsapparatur zum Auflösen der Dioxide bestand aus einem 100ml-Rundkolben mit Normalschliff NS 29, einem Reduzierstück, einem Rückflußkühler mit Normalschliff NS 14,5, einer Pilzheizhaube und einem Magnetrührer. Um in der Glove-Box kein Schliffett verwenden zu müssen, wurden die Schliffe mit Teflonmanschetten abgedichtet. Zur Temperierung des Kühlwassers diente ein Kryothermostat (Fa. Colora, Typ WK 4). Zwecks Entfernung von aggressiven Gasen war der Kühlerauslaß mit zwei Waschflaschen verbunden, von denen eine mit Wasser gefüllt war. Dadurch sollte verhindert werden, daß die beim Auflösevorgang entstehenden korrosiven Gase in die Glove-Box und deren Abluftsystem gelangen.

Das Plutoniumdioxid-Pulver wurde in den Rundkolben überführt und mit 10 M Salpetersäure mehrere Stunden am Rückfluß gekocht. Während des gesamten Lösungsvorganges wurde mit dem Magnetrührer unter Verwendung eines Rührstäbchens aus Glas gerührt.

Durch Fluoridzusatz /49,50,51/ (wenige Kristalle) konnte der Auflösevorgang derart beschleunigt werden, daß sich ca. 0,5g PuO_2 innerhalb von 40 Minuten in etwa 70ml 10 M HNO_3 - 0,1 M KF lösten. Eine merkliche Korrosion der Glasapparatur war nicht zu beobachten. Deshalb konnte auf den Zusatz von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ zur Komplexierung der Fluoridionen verzichtet werden, was zu einer Herabsetzung der Auflöserate geführt hätte /52/.

Die durch Plutonium(IV)nitrato-Komplexe dunkelgrün gefärbte Lösung wurde von dem verbleibenden geringen Bodensatz abdekantiert und anschließend zentrifugiert.

Das Neptuniumdioxid-Pulver wurde analog der Plutonium-Behandlung durch mehrstündiges Kochen mit 8 M Salpetersäure in Lösung gebracht. Die Neptunium-Lösung wurde vom verbleibenden geringen Bodensatz abdekantiert und anschließend zentrifugiert.

Die so entstandenen Aktinidlösungen wurden einer Feinreinigung durch Anionenaustausch unterzogen, weil für Leitfähigkeitsmessungen hohe Anforderungen bezüglich der Lösungsreinheit gestellt werden müssen.

6.1.3 REINIGUNG DURCH ANIONENAUSTAUSCH

Plutonium und Neptunium in der Oxidationsstufe (+IV) gehören zu den wenigen Elementen, die in halbkonzentrierter Salpetersäure stabile anionische Komplexe ausbilden /54,55,60/. Da die Hexanitratkomplexe vom Typ $\text{An}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ sowohl gegenüber kationisch als auch anionisch vorliegenden Verunreinigungen selektiv an ein Austauscherharz absorbiert werden können, wurde die Reinigung unter Verwendung eines Anionenaustauscherharzes durchgeführt.

Das zu verwendende Austauscherharz sollte bei Raumtemperatur gegenüber Plutonium und Neptunium eine hohe Kapazität besitzen und gut eluierbar sein.

Daher fand DOWEX 1 X4, 50-100 mesh (Fa. Serva, Heidelberg, p.a.-Qualität) als Anionenaustauscher Verwendung.

Es handelt sich dabei um ein stark basisches Harz, bei dem quarternäre Ammoniumgruppen an eine Polystyrol-Matrix gebunden sind /59/.

Die aus Glas gefertigte Austauschersäule hatte einen Durchmesser von 12 mm und eine Gesamtlänge von 120 mm. Das zur Verfügung stehende Bettvolumen betrug 10 ml. Mit Hilfe eines Glasstempels kann das Harz zusammengepreßt werden.

Die Durchflußgeschwindigkeit wurde mit einer Schlauchpumpe (Fa. LKB, München, Multiperplex Pump 2115) geregelt.

Das in der Chloridform vorliegende Harz wurde in der Säule mit 8 M HNO_3 solange gewaschen, bis die Prüfung des Eluats auf Chloridionen mittels Silbernitrat-Lösung negativ verlief.

6.1.3.1 Reinigung von Plutonium /53-58/

Da das sechswertige Oxokation PuO_2^{2+} wegen seiner Größe und seiner geringen Ladung erst bei höheren Salpetersäurekonzentrationen anionische Komplexe ausbildet und vom Pu(III) keine Anionkomplexe bekannt sind, muß vor dem Ionenaustausch eine Einstellung der Oxidationsstufe Pu(IV) erfolgen /53/:

Die plutoniumhaltige Lösung wird auf 1-2 M HNO_3 eingestellt und solange mit Hydroxylammoniumnitrat versetzt, bis eine Blaufärbung der Lösung anzeigt, daß sich das Plutonium in der Oxidationsstufe (III) befindet.

Nach 20 Minuten erfolgt die Oxidation zum Pu(IV) durch vorsichtiges Zusetzen von NaNO_2 . Die Lösung bleibt dann 30 Minuten bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wird die Säure auf 7,2 M HNO_3 eingestellt und die Lösung 30 Minuten lang auf 323 K erwärmt. Hierdurch wird das in der Lösung befindliche Neptunium in die Oxidationsstufe Np(VI) übergeführt, wobei das Plutonium weiterhin als Pu(IV) vorliegt. Das Np(VI) kann dann beim Ionenaustausch gemeinsam mit U(VI) eluiert und somit vom Plutonium abgetrennt werden.

Bei Lösungen, die kein Neptunium enthielten, wurde die Säurekonzentration auf 8 mol/l eingestellt und das Plutonium anschließend mittels NaNO_2 zum Pu(IV) oxidiert bzw. reduziert.

Ist dagegen das Plutonium längere Zeit in halbkonzentrierter Salpetersäure gelöst, so stellt sich die Oxidationsstufe Pu(IV) bereits durch das Nitrit der Säure ein. In diesem Fall kann auf eine Zugabe von NaNO_2 verzichtet werden.

Wie oben erwähnt (s. Kap. 6.1.1.1) war das zu reinigende Plutonium aus PUREX-Prozeßlösungen abgetrennt worden und enthielt also neben dem Isotop Pu-239 auch die Isotope Pu-240 und Pu-241. Aus dem Pu-241 bildet sich bekanntlich durch β^- -Zerfall das Am-241.

Bereits gebrauchte Pu-Lösungen enthielten ferner folgende Elemente als Verunreinigung: Ti, Ce, Fe, Na, K und vereinzelt Np.

Im nachfolgend beschriebenen Plutonium-Reinigungsprozeß wird das Vorhandensein dieser Verunreinigungen berücksichtigt.

Die zu reinigende Pu(IV)-Lösung wird mit einer Fluß-dichte von 1 ml/min/cm^2 absteigend auf das vorbehandelte Harz gepumpt. Der anionische Plutoniumkomplex ist durch seine charakteristische Färbung deutlich auf dem Austauschharz als grüne Zone zu erkennen. Hierdurch ist es möglich, das Beladen der Säule mit Plutonium zu verfolgen und so ein Überladen des Harzes zu verhindern. Es sollten nicht mehr als 400 mg Plutonium auf das Harz gegeben werden.

Das geladene Harz wird mit 20 Bettvolumen $7,5 \text{ M HNO}_3$ und einer Flußdichte von $4-5 \text{ ml/min/cm}^2$ gewaschen. Hierdurch wird eine Reinigung des Plutonium von Am(III), Np(VI), U(VI) und anderen Ionen wie Fe, Ti, Ce, Na und K einschließlich einfachen Anionen erreicht.

Durch Herabsetzen der Salpetersäure-Konzentration auf $0,5 \text{ M}$ wird das Gleichgewicht von den anionischen Plutonium-komplexen zu den kationischen hin verschoben.

Hierdurch ist es möglich, das Plutonium als braune Lösung bei einer Flußdichte von 1 ml/min/cm^2 zu eluieren.

Verwendet man noch verdünntere Säure, besteht die Gefahr der Polymerisierung von Pu(IV).

Die vollständige Desorption des Plutonium vom Austauscher wird durch Reduktion des Plutonium mittels Hydroxyl-ammoniumnitrat (HAN) in die dreiwertige Oxidationsstufe erreicht /57/. Dazu wurde das HAN durch Ionenaustausch stets frisch hergestellt (s. Kap. 6.1.4).

Um ein Gasen der Säule während der Reduktion zu verhindern, wird das Harz in ein Becherglas überführt und dort mit wenig $0,5 \text{ M HNO}_3$, $0,02 \text{ M HAN}$ versetzt. Es wird so lange gerührt, bis kein Pu(III) mehr in Lösung geht; dies ist daran zu erkennen, daß beim Erneuern des Eluierungsmittels keine durch das Pu(III) hervorgerufene Blaufärbung mehr auftritt.

6.1.3.2 Reinigung von Neptunium

In der Literatur wird das Ionenaustauschverhalten von Neptunium eingehend beschrieben /61-66/.

Das Neptunium liegt nach dem Auflösen des NpO_2 überwiegend in der fünf- und sechswertigen Oxidationsstufe vor, so daß es vor dem Anionenaustausch zum Np(IV) nach folgendem Verfahren reduziert werden muß:

Die Neptunium-Lösung wird mit 1 M Fe(II) -sulfat-Lösung im Überschuß versetzt, wodurch das Neptunium zum Np(IV) reduziert wird. Die Rückoxidation wird durch Zusatz von Hydrazin als Nitritfänger verhindert.

Hierzu wird die Lösung auf einen Hydrazingehalt von 0,05 mol/l eingestellt.

Nachdem die HNO_3 -Konzentration auf 8 mol/l eingestellt worden ist, kann das überschüssige Fe(II) durch Erhitzen der Lösung auf ca. 333 K zum Fe(III) oxidiert werden, wobei das Neptunium als Np(IV) verbleibt.

Nach dem Abkühlen wird die Neptunium(IV)-Lösung (ca. 300 mg Np) bei einer Flußdichte von 1 ml/min/cm² auf das vorbehandelte Harz (s. Kap. 6.1) gepumpt und mit ca. 150 ml 8 M HNO_3 bei einer Flußdichte von 3 ml/min/cm² von Verunreinigungen frei gewaschen.

Das Neptunium wird nun in etwa 8 Bettvolumen (80 ml) 0,35 M HNO_3 langsam (1 ml/min/cm²) eluiert.

Die $\text{Fe(SO}_3\text{NH}_2)_2$ -Lösung wird durch Auflösen von Eisenpulver in Amidoschwefelsäure-Lösung stets frisch hergestellt.

6.1.4 HERSTELLUNG VON HYDROXYLAMMONIUM-NITRAT (HAN)

Das Hydroxylammoniumnitrat wurde unter Verwendung eines Anionenaustauscherharzes (Dowex 1, X4, 50-100 mesh) aus Hydroxylammoniumchlorid (HAC) hergestellt.

Die aus Glas gefertigte Austauschersäule hatte einen Durchmesser von 2,2 cm und eine Höhe von 26,5 cm. Hieraus ergibt sich ein Bettvolumen von ca. 100 ml Harz.

Die Herstellung erfolgte nach folgender Vorschrift:

Das in der Chloridform vorliegende Harz wird mit 8 M HNO_3 in die Nitratform umgeladen. Es wird solange mit der Säure gewaschen, bis die Prüfung des Eluats auf Chloridionen mittels Silbernitrat-Lösung negativ verläuft. Anschließend wird das Harz mit dest. Wasser säurefrei gewaschen (Prüfung mit pH-Papier).

Die HAC-Lösung (4,17 g HAC werden in 12 ml H_2O gelöst) wird mit einer Flußdichte von 1 ml/min/cm² auf die Ionenaustauschersäule gegeben. Nach vollständigem Aufziehen der HAC-Lösung auf das Harz wird dest. Wasser nachgeschickt, um ein Trockenlaufen der Säule zu verhindern. Es werden Fraktionen von je 4-5 ml Eluat aufgefangen und ausgehend von der letzten Fraktion auf Chloridionen geprüft. Die Fraktionen vor dem Chloriddurchbruch werden vereinigt, wobei die ersten Fraktionen (Vorlauf) verworfen werden, da sie noch kein HAN enthalten.

Zur Gehaltsbestimmung werden 1 ml der HAN-Lösung mit 0,1 M NaOH (Titrisol) gegen Phenolphthalein (2 Tropfen) titriert. Der Blindwert wird durch Titration der letzten Fraktion des Vorlaufs ermittelt.

Bei der so durchgeführten Präparation mittels Ionenaustausch beträgt die Ausbeute an HAN ca. 40 %.

Ein Regenerieren des Harzes durch Waschen mit 2 M HNO_3 und erneutes Einsetzen zur HAN-Herstellung erscheint nicht sinnvoll, weil gezeigt werden kann, daß die Ausbeute an HAN um ca. 50 % niedriger als bei der Erstverwendung des Harzes ist.

Wird das Bettvolumen der Ionenaustauschersäule auf 20 ml Harz verkleinert, verringert sich die Ausbeute an HAN auf ca. 12 %.

Dies ist auf den schnelleren Durchbruch von Chloridionen zurückzuführen.

Die HAN-Lösung wurde in einer Polyethylenflasche im Kühlschrank aufbewahrt. Während 36 Stunden konnte keine Abnahme der HAN-Konzentration festgestellt werden.

6.1.5 ÜBERSICHT ÜBER DIE EINSTELLUNG DER OXIDATIONSSTUFEN

Die Art der Einstellung der Oxidationsstufen Pu(III), Pu(IV), Pu(VI), Np(IV), Np(V) und Np(VI) richtete sich nach dem Verwendungszweck der Lösungen.

6.1.5.1 Plutonium (III)

Für die Spektralphotometrie (s. Kap. 6.2.2.1.1):
Dazu wurden die Pu(III)-Lösungen durch Reduktion von Pu(IV) mittels Hydroxylammoniumnitrat hergestellt.

Für die Potentiometrie (s. Kap. 6.2.2.1.2):

Für die potentiometrische Bestimmung von Plutonium erfolgte die Reduktion zum Pu(III) durch Schütteln der Plutoniumlösung mit Titan(III)-Chlorid, wobei der Überschuß an Ti(III) durch Oxidation mit dem Luftsauerstoff und der Salpetersäure zum Ti(IV) beseitigt werden kann. Um eine Rückoxidation zum Pu(IV) zu verhindern, wird Amidoschwefelsäure als Nitritfänger der Lösung zugesetzt.

Für die Säurebestimmung (s. Kap. 6.2.3.1):

Bei der Bestimmung der freien Säure in Pu(IV)-Lösungen wurde die Reduktion zum Pu(III) durch Schütteln der Plutoniumlösung mit Quecksilber erreicht.

6.1.5.2 Plutonium (IV)

Für den Ionenaustausch (s. Kap. 6.1.3.1):

Für den Ionenaustausch wird die Oxidationsstufe Pu(IV) durch vorsichtiges Zusetzen von NaNO_2 zur Plutonium-Lösung erhalten.

Für die Leitfähigkeitsmessungen (s. Kap. 6.3):

Die Lösung für die Leitfähigkeitsmessung von Pu(IV) wurde durch Auflösen von Plutonium(IV)-Peroxid in konzentrierter Salpetersäure erhalten, wobei die Stabilisierung der Oxidationsstufe durch das Nitrit der Lösung erreicht werden konnte.

Für die Peroxidfällungen (s. Kap. 6.1.6.1):

Die Einstellung der Oxidationsstufe Pu(IV) für die Peroxidfällungen erfolgte durch Zugabe von 30 %igem H_2O_2 zur Lösung, die 1,7 M an HNO_3 zu sein hat.

Für die Chelatometrie (s. Kap. 6.2.1.1.2):

Bei der chelatometrischen Gesamtbestimmung von Plutonium mittels EDTA gelangt man zu falschen Ergebnissen, wenn die Lösung größere Mengen an Pu(VI) enthält. Deshalb wurde die Oxidationsstufe Pu(IV) durch Zugabe von NaNO_2 eingestellt und stabilisiert.

6.1.5.3 Plutonium (VI)

Die Oxidation des Plutonium zum Pu(VI) für potentiometrische Bestimmungen (s. Kap. 6.2.2.1.2) und Leitfähigkeitsmessungen (s. Kap. 6.3) wurde mit Silberoxid (AgO) wie folgt durchgeführt.

Zu der plutoniumhaltigen Lösung wird soviel AgO zugesetzt, bis ein verbleibender Bodenkörper das Ende der Oxidation anzeigt. Der Überschuß an AgO wird abzentrifugiert. Die in der Lösung vorhandenen Ag^+ -Ionen können mit HCl als AgCl ausgefällt und dann abzentrifugiert werden.

Für die Oxidation darf nur frisch hergestelltes AgO verwendet werden. Diese Herstellung verläuft nach folgender Vorschrift /51/:

5 ml AgNO_3 -Lösung (1,5 g AgNO_3 in 5 ml H_2O) und 35 ml $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung (1,75 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 35 ml H_2O unter leichtem Erwärmen lösen und dann Abkühlen lassen) werden zusammengegossen und der entstandene AgO-Niederschlag nach einer Stunde abgesaugt.

Der Niederschlag wird mit ca. 500 ml H_2O gewaschen und ohne weiteres Trocknen zur Oxidation eingesetzt.

6.1.5.4 Neptunium (IV)

Für den Ionenaustausch (s. Kap. 6.1.3.2):

Dazu erfolgt die Reduktion zum Np(IV) mittels Eisen(II)-sulfamat-Lösung, wobei der Lösung Hydrazin als Nitritfänger zugesetzt worden ist.

Für die Chelatometrie (s. Kap. 6.2.1.2.1):

Bei der chelatometrischen Gesamtbestimmung ist es notwendig, daß das Neptunium in der Oxidationsstufe (IV) vorliegt. Zur Reduktion wird Hydroxylammin verwendet, weil es die EDTA-Titration nicht stört.

6.1.5.5 Neptunium (V)

Die Oxidationsstufe Np(V) kann durch Kochen des vierwertigen Neptunium in 1 M HNO_3 erhalten werden.

Nach 45 Minuten ist die Oxidation abgeschlossen.

6.1.5.6 Neptunium (VI)

Das Einstellen der Oxidationsstufe Np(VI) erfolgte analog den Pu(VI)-Lösungen mittels AgO (s. Kap. 6.1.5.3).

6.1.6 AUFKONZENTRIERUNG DER AKTINIDLÖSUNGEN

Die durch Ionenaustausch gereinigten Aktinidlösungen sind zu verdünnt, um sie unmittelbar der Leitfähigkeitsmessung zuführen zu können. Deshalb wurde das Plutonium als Pu(IV)-Peroxid und das Neptunium als Np(V)-Hydroxid gefällt und anschließend mit wenig konzentrierter Salpetersäure wieder in Lösung gebracht.

6.1.6.1 Plutonium(IV)-Peroxid-Fällung

Durch die Peroxidfällung wird die Plutoniumlösung aufkonzentriert und gleichzeitig von neu gebildetem Am-241 gereinigt.

Die Aufkonzentrierung über die Peroxidfällung bietet den Vorteil, daß keine Fremdionen in die Lösung gebraccht werden und das Peroxid wieder vollständig zerstört werden kann.

Vom Plutoniumperoxid sind zwei Modifikationen bekannt, die sich im Gehalt an mitgefällten Anionen unterscheiden /67,68/. Das hexagonalkristallisierende Plutonium-Peroxid, das sich bei einer Fällung aus mindestens 2 M HNO_3 bildet, enthält wesentlich mehr Anionen als das kubische Produkt, welches aus schwach saurer Lösung gefällt wird. Deshalb wurde das Plutonium-Peroxid als kubisches Produkt nach folgender Vorschrift hergestellt /69/:

Die Plutonium-Lösung (1-20 mg Pu/ml) wird auf eine Säurestärke von ca. 1,7 M HNO_3 eingestellt und mit 30 % - H_2O_2 versetzt. Dabei sollte die zugesetzte Peroxidmenge $1/5$ des Volumens der Plutoniumausgangslösung betragen.

Während des einstündigen Stehenlassens der Lösung bei Raumtemperatur wird das dreiwertige Plutonium vollständig durch das Peroxid zum Pu(IV) aufoxidiert. Ist Pu(VI) in der Lösung vorhanden, wird diese, nach der H_2O_2 -Zugabe, ca. 2 Tage lang stehengelassen oder mit NaHO_2 versetzt, weil die Reduktion des Pu(VI) zum Pu(IV) mittels H_2O_2 nur langsam verläuft.

Nach Abkühlen der Lösung auf 283-288 K wird unter ständigem Rühren langsam 30 %iges H_2O_2 zugetropft, bis sich zuerst ein brauner und dann ein roter löslicher Peroxidkomplex bildet. Bei weiterer Zugabe von Peroxid fällt das Plutonium als grüner Peroxidniederschlag aus. Danach kann die H_2O_2 -Lösung schneller zugetropft werden, bis das Volumen der zugesetzten Peroxidlösung die Hälfte des Volumens der ursprünglichen Plutoniumnitrat-Lösung ausmacht.

Nach der Fällung soll die H_2O_2 -Konzentration in der Lösung noch 9 % betragen.

Die Lösung wird 30 Minuten bei 288-293 K gerührt.

Anschließend wird der Niederschlag abzentrifugiert.

Der Niederschlag wird mit 1,5 M HNO_3 , die 6 % H_2O_2 enthält, gewaschen und in wenig 5 M HNO_3 unter Erwärmen aufgelöst.

6.1.6.2 Neptunium(V)-Hydroxid-Fällung

Das Aufkonzentrieren der Neptuniumlösung erfolgte im Anschluß an den Ionenaustausch. Da das Neptunium im Eluat vierwertig vorliegt, wird die Lösung auf 1 molar an HNO_3 eingestellt und anschließend 45 Minuten bei 365 K erhitzt. Hierdurch wird das Neptunium fast vollständig vom Np(V) oxidiert /64/.

Die Fällung des Neptunium als $\text{Np(V)}\text{-Hydroxid}$ wird mit 25 %iger wässriger Ammoniaklösung bei einem pH-Wert von 10 durchgeführt. Tritt neben dem hellgrauen $\text{Np(V)}\text{-Hydroxid-Niederschlag}$ ein brauner Niederschlag auf, so deutet dies auf das Vorhandensein von Np(VI) in der Lösung hin. In diesem Fall muß das Neptunium mittels Hydroxylammoniumchlorid reduziert werden.

Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mehrmals mit wenig bidestilliertem Wasser gewaschen und in wenig 1 M HNO_3 gelöst.

6.2 ANALYTIK

6.2.1 ERMITTLUNG DER AKTINIDKONZENTRATION

6.2.1.1 Plutonium - Bestimmungen

Die Gesamtmenge des Plutonium wurde potentiometrisch, chelatometrisch und durch Anwendung von α - und γ -Spektrometrie ermittelt.

Weitere Bestimmungsmethoden sind im Kap. 6.2.2.1 zu finden.

6.2.1.1.1 Potentiometrische Bestimmung

Bei dem potentiometrischen Verfahren /70/ wird der Übergang von der dreiwertigen zur vierwertigen Stufe des Plutonium mittels Ce(IV) oder $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ nach vorangegangener Reduktion mittels Ti(III) und unter Stabilisierung der vierwertigen Oxidationsstufe durch Sulfat erfaßt. Die unerwünschte Oxidation von Pu(III) durch Nitrit wird durch Zusatz von Amidoschwefelsäure verhindert.

Als Reduktionsmittel wird Ti(III) verwendet, weil es die höheren Oxidationsstufen des Plutonium quantitativ reduziert, und der verbleibende Überschuß durch Oxidation mit NO_3^- und Luftsauerstoff leicht beseitigt werden kann. Diese Oxidation kann sowohl visuell durch eine Farbänderung der Lösung von violett nach farblos, als auch potentiometrisch verfolgt werden.

Das entstehende Ti(IV) stört die Plutoniumbestimmung nicht.

Die Oxidation des Ti(III)-Überschusses durch starkes Rühren der Lösung benötigt einige Minuten. Während dieser Zeit muß sichergestellt werden, daß keine Oxidation von Pu(III) nach Pu(IV) stattfindet.

Zur Untersuchung der Stabilität von Pu(III) unter der gegebenen Bedingungen wurde die Potentialänderung einer Blindlösung und zweier plutoniumhaltiger Lösungen als Funktion der Zeit gemessen (s. Abb. 1).

Die Blindlösung hatte folgende Zusammensetzung:

- 50 ml einer Mischung aus 1N HNO_3 und 1N H_2SO_4 (1:1)
- 0,5 g Amidoschwefelsäure
- 1 ml Ti(III)-Lösung

Bei den plutoniumhaltigen Lösungen wurden der Blindlösung 4 mg bzw. 8 mg Pu(III) zugesetzt.

Es zeigt sich, daß das Potential der Blindlösung nach 25 Minuten einen konstanten Wert annimmt, d.h. die Oxidation des Titan abgeschlossen ist.

Bei den plutoniumhaltigen Lösungen wird das konstante Potential erwartungsgemäß nach kürzerer Zeit erreicht, weil ein Teil des Ti(III) bereits durch Reduktion des Plutonium zum Ti(IV) oxidiert ist.

Die Oxidation des Titan ist in der Plutonium-Lösung 1 (4 mg Pu/ 50ml) nach 14 Minuten und bei der Pu-Lösung 2 (8 mg Pu/ 50ml) nach 11 Minuten abgeschlossen.

In beiden Pu-Lösungen kann nach erfolgter Ti-Oxidation in den folgenden 30 Minuten keine Potentialänderung festgestellt werden; es tritt also keine Oxidation von Pu(III) ein.

Zeitabhängigkeit der Oxidation von Titan(III)

durch Nitrat und Luft bei 298 K

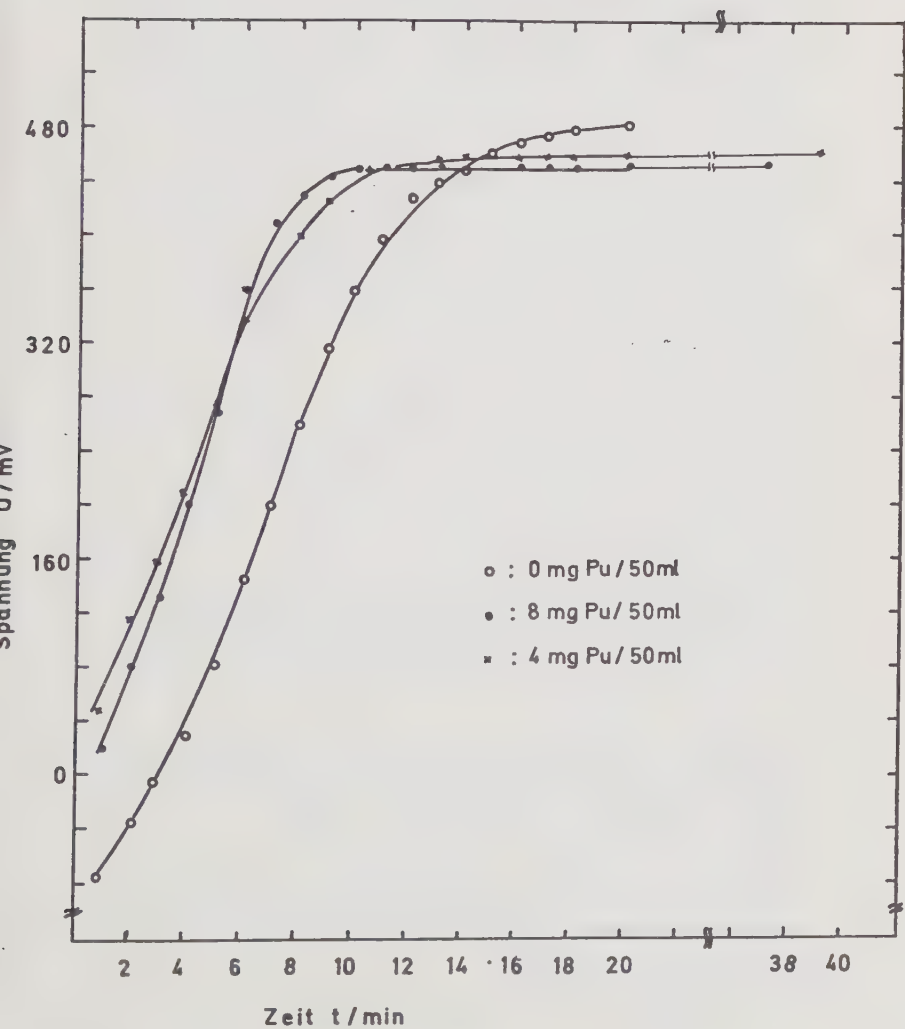


Abb. 1

Die Plutonium-Bestimmung wurde mit fünf Proben der Stammlösung nach folgender Vorschrift ausgeführt /70/:

100 μ l der Stammlösung (5-8 mg Pu) werden in ein Becherglas pipettiert und mit einer Mischung aus 1M HNO_3 und 1M H_2SO_4 (1:1) auf 50 ml aufgefüllt. Die Lösung wird unter starkem Rühren mit 0,5 g Amidoschwefelsäure und 15 %iger TiCl_3 -Lösung (Riedel - de Haen AG, Seelze-Hannover) versetzt. Die Menge der zugesetzten Ti-Lösung (ca. 1 ml) soll so bemessen sein, daß sich die Lösung violett färbt und vorerst keine Entfärbung mehr eintritt. Die Lösung wird weitere 10 Minuten stark gerührt, um den Überschuß an Ti(III) zum Ti(IV) zu oxidieren. Das Ende der Oxidation wird durch ein Entfärben der Lösung und durch ein mindestens ein Minuten lang konstantes Potential angezeigt.

Die so vorbehandelte Plutonium-Lösung wird dann mittels einer Halbmikrobürette (Fa. Deutsche Metrohm, Typ E 415) mit einer Eingestellten 0,04 M Cer(IV)sulfat-Lösung titriert.

Die Endpunktbestimmung der Titration erfolgt potentiometrisch.

Als Elektrode diente dazu eine Mikro-Metall-Einstabmeßkette Pt/KCl/Ag/AgCl (Fa. Ingold KG, Frankfurt, Typ Pt-4805-M8) die an ein Mikroprozessor-pH-Meter (Fa. Knick, Berlin, Typ 740) angeschlossen war.

Der Titer der Cer(IV)sulfat-Lösung wurde bei 345 K in schwach salzsaurer Lösung gegen getrocknetes Natriumoxalat potentiometrisch ermittelt /71/.

Die Plutoniumbestimmung wird durch alle diejenigen Elemente gestört, die mit Ti(III) reduziert und mit Ce(IV) oxidiert werden können.

Die Reproduzierbarkeit dieses Verfahrens liegt bei 0,1 %.

6.2.1.1.2 Komplexometrische Bestimmung

Aus potentiometrischen pH-Titrations und Untersuchungen an Austauschharzen ergibt sich /72/, daß Pu(III), Pu(IV), Pu(V) und Pu(VI) mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) 1:1-Komplexe bilden. Wird EDTA im Überschuß zugesetzt, entstehen mit Pu(III) und Pu(IV) auch 1:2-Komplexe. Nach Kabanova /73/ wird Pu(VI) bei pH 3-5 vom EDTA zum Pu(V) reduziert und dann als 1:1-Komplex gebunden.

Obwohl EDTA mit allen Wertigkeitsstufen des Plutonium 1:1-Komplexe bildet, hat sich bei den durchgeführten Titrations gezeigt, daß das Vorhandensein von Pu(VI) die Bestimmung stört. Der Endpunkt der Titration wird bei Anwesenheit von Pu(VI) unscharf, und die gefundene Plutoniummenge ist geringer, als die cerimetrisch bestimmte.

Deshalb wurde das Plutonium mittels NaNO_2 in eine einheitliche Oxidationsstufe Pu(IV) gebracht und dann mit EDTA erfaßt. Bei diesem Vorgehen ist eine gute Übereinstimmung zwischen dem komplexometrischen Verfahren und der Redox-Titration zu erzielen. Die Abweichung der gefundenen Plutoniummengen zwischen beiden Verfahren beträgt 1%, wobei die durch EDTA bestimmte Menge stets größer als bei der Cerimetrie war.

Milner und Woodhead /74/ sowie Boase /75/ beschreiben indirekte komplexometrische Bestimmungen von Pu(III) bzw. Pu(IV). Hierbei wird EDTA im Überschuß der Analysenlösung zugesetzt und mit Thoriumnitratlösung /74/ bzw. Zinklösung /75/ zurücktitriert. Obwohl die Verfahren eine sehr hohe Genauigkeit haben, ist der durch die Rücktitration bedingte Zeitaufwand größer als bei der von Brown /76/ beschriebenen direkten Bestimmung, weshalb dieser in der vorliegenden Arbeit der Vorzug gegeben wurde.

Die Bestimmung wurde nach folgender Vorschrift ausgeführt:

Nach Reduktion des Plutonium mittels NaNO_2 zum Pu(IV) werden 3ml der zu bestimmenden Pu-Lösung (8-40mg Pu) mit ca. 10ml 0,25N H_2SO_4 versetzt, um die Hydrolyse von Pu(IV) bis zu einem pH-Wert von 3 zu unterdrücken. Dann werden der Lösung 3-5ml Eisessig zugesetzt. Durch tropfenweise Zugabe von 10%iger Natriumacetat-Lösung wird ein pH-Wert zwischen 2,5 und 3 eingestellt. Es ist darauf zu achten, daß der pH-Wert von 3 keinesfalls überschritten wird.

Die Lösung wird dann mittels einer Halbmikrobürette (Fa. Deutsche Metrohm, Typ E 415) mit einer 0,02N Titriplex III - Lösung (Fa. E.Merk, Darmstadt, Titrisol) gegen Xylenol-Orange-Indikator titriert.

Am Äquivalenzpunkt erfolgt ein Farbumschlag von rosa nach hellgelb.

Als Indikator /77/ wurde eine Verreibung von 1g Xylenol-orange mit 99g Kaliumnitrat zur Analyse eingesetzt, weil die Indikatorlösung nur wenige Wochen haltbar ist.

Für den Konzentrationsbereich von 8 bis 40 mg Plutonium wird in der Literatur ein Fehler von weniger als 1 mg angegeben.

Der relative Fehler der Bestimmung beträgt 0,3 %.

6.2.1.1.3 γ - spektrometrische Bestimmung

Die Plutoniumisotope weisen zahlreiche γ -Übergänge auf, die mittels Halbleiter- γ -Spektrometrie ermittelt werden können.

Hierdurch ist es möglich, die Feinreinigung des Plutonium vom Americium zu überprüfen und die Pu-Konzentration zu bestimmen.

Das nach längeren Standzeiten der Lösung vom Plutonium abzutrennende Americium erfolgte durch Ionenaustausch sowie Peroxidfällung und konnte durch Auswertung der 59,5 keV-Linie des Am-241 γ -spektrometrisch verfolgt werden.

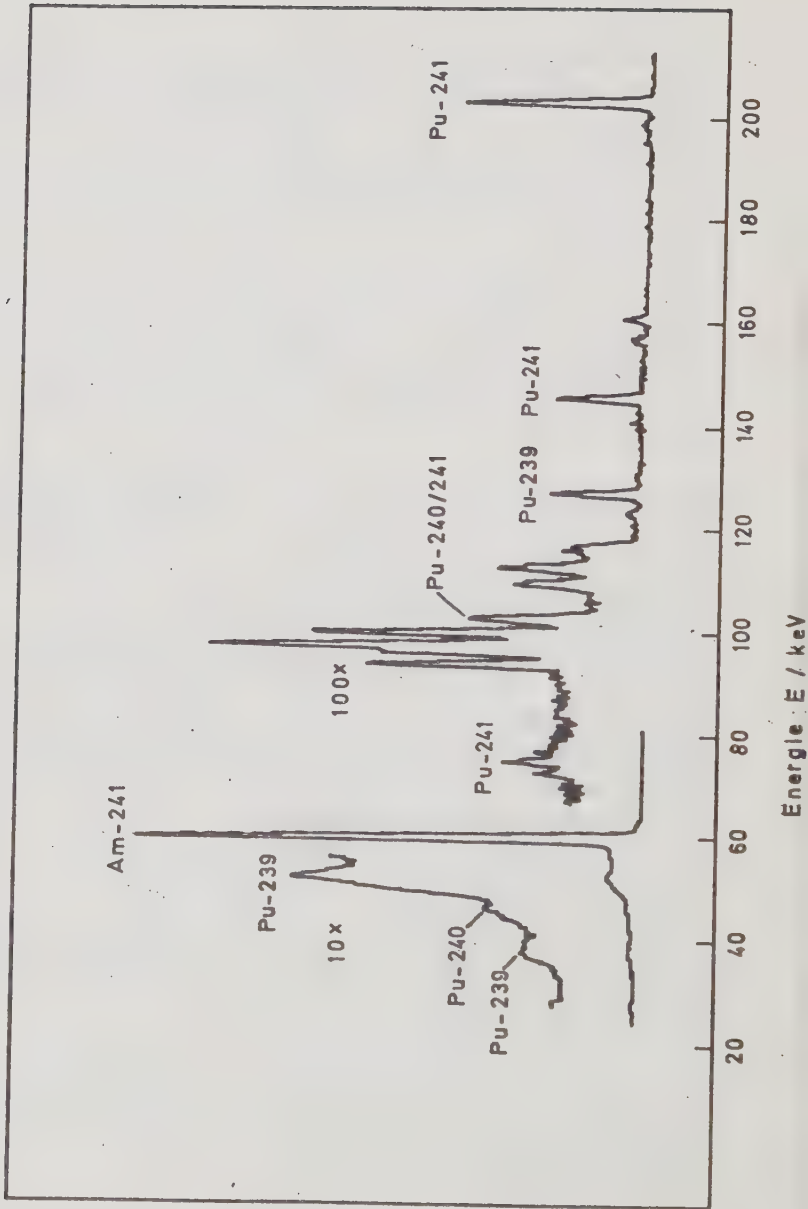
Zur Pu-Gehaltsbestimmung wurde die Gammaskpektrometrie in denjenigen Lösungen eingesetzt, in denen eine potentiometrische bzw. chelatometrische Analyse aufgrund störender Fremdionen nicht möglich ist.

Solche Lösungen fallen vor allem bei der Pu-Rückgewinnung an. Hier muß eine Entscheidung darüber getroffen werden, ob die Lösung aufgrund ihres geringen Pu-Gehaltes direkt zementiert wird, oder eine Rückgewinnung des Plutonium durch Einengen der Lösung und anschließendem Ionenaustausch sinnvoll erscheint (s. Kap. 7).

Zur quantitativen Auswertung der Spektren wurden Pu-Proben hergestellt, deren Gehalt zuvor potentiometrisch bestimmt worden war. Die Genauigkeit der Meßergebnisse ist einerseits durch den Fehler der potentiometrischen Pu-Bestimmung der Vergleichsproben und andererseits durch den statistischen Meßfehler gegeben.

Die so erzielte geringe Genauigkeit dieses Verfahrens ist jedoch für eine Entscheidung über die Notwendigkeit der Pu-Rückgewinnung in Rahmen einer Kosten-Nutzen-Analyse vollkommen ausreichend.

γ - Spektrum von Plutonium



Da die Isotopenzusammensetzung der für die eigentlichen Messungen verwendeten Plutonium-Lösungen identisch war, wurde die 51,6 keV-Linie des Pu-239 zur Auswertung herangezogen. Bei Störung der Auswertung dieser Linie durch die 59,5 keV-Linie des Am-241, erfolgte entweder eine Abtrennung des Plutonium vom Americium durch TTA-Extraktion, oder die 129,3 keV - Linie des Pu-239 wurde zur Bestimmung verwendet.

In der Tabelle (1) sind die Hauptgammalinien im nieder-energetischen Bereich zusammengestellt /78,79,80,81/, die zur Auswertung der Spektren herangezogen wurden.

Die Präparation der Meßproben erfolgte folgendermaßen:

Es werden stets 1ml der zu vermessenden Lösung in eine 5ml-Glasflasche mit Schnappverschluß pipettiert. Die Probenflasche wird zum Kontaminationsschutz in PVC-Folie eingeschweißt und direkt auf den Detektor gestellt. Eine gleichbleibende Meßgeometrie wird durch einen auf dem Detektor montierten Adapter gewährleistet.

Zur Bestimmung der Nullrate wird eine entsprechende Probe innerhalb der Box präpariert, ausgeschweißt und zur Messung gebracht. Die ermittelte Zählrate ist auch ein Maß für den Kontaminationspegel in der Glove-Box.

Wirkt sich die intensive γ -Strahlung des Americium-241 störend auf die Messung aus, kann es durch TTA-Extraktion des Plutonium vom diesem abgetrennt werden /81/:

Die Lösung soll eine maximale Plutoniumkonzentration von 1 g/l besitzen und wird mit HNO_3 auf eine Säurekonzentration zwischen 0,9 und 1,2 M eingestellt.

1ml dieser Lösung wird mit 0,1ml 0,1M Eisen(II)sulfamat-Lösung und 0,1ml 2,5M-Hydroxylammoniumchlorid-Lösung versetzt, um das Plutonium zum Pu(III) zu reduzieren.

Nach 10 Minuten Wartezeit wird das Plutonium mit 0,2ml 2,5M Natriumnitritlösung zum Pu(IV) oxidiert. Dann werden 2ml 0,5M Thenoyltrifluoracetone (TTA) in Xylol zugesetzt und 12 Minuten lang extrahiert. Nach der Phasentrennung pipettiert man ein Aliquot der TTA-Phase ab und schüttelt 5 Minuten lang mit 8M HNO_3 , um das Plutonium zurückzustrippen. Die wässrige plutoniumhaltige Lösung kann dann wie oben beschrieben zur Messung gebracht werden.

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte durch Impulsintegration über den zu analysierenden Peak, lineare Untergrundsubtraktion und Meßzeitbezug.

Technische Angaben zum γ -Meßplatz:

Die Messungen wurden mit einem koaxial getrifteten Ge(Li)-Detektor (Fa. Canberra, München, Typ 7229-1499) durchgeführt. Bei diesem speziell für γ -Messungen im niederenergetischen Bereich entwickelten Detektor ist die "Totschicht" des Oberflächenfensters von üblicherweise 0,5mm Dicke auf ca. 10^{-4} mm verringert.

Der Detektor wurde mit flüssigem Stickstoff in einem Kryostaten (Fa. Canberra, Typ 7500) gekühlt.

Zur Spektrenaufnahme diente ein 1K-Vielkanalanalysator (Fa. Canberra, Modell 8100).

Die Dokumentation erfolgte mit Hilfe eines Druckers und eines Cassettengerätes.

Der Vorverstärker (Modell 2001), der Spektroskopieverstärker (Modell 2010) und die Hochspannung (Modell 3106 D) wurden ebenfalls von der Fa. Canberra bezogen.

6.2.1.1.4 α - spektrometrische Bestimmung

Die α -Spektrometrie wurde wegen der hohen Empfindlichkeit der Methode für Strahlenschutzmessungen und zur Überprüfung der Plutonium-Freigrenze bei der Pu-Rückgewinnung eingesetzt.

Gegenüber der α -Zählung mit Proportional-Zählrohren bietet das obige Verfahren den Vorteil, daß aufgrund der guten Auflösung die Pu-Konzentration neben anderen α -Strahlern in der Probe bestimmt werden kann.

- Die α -Energien der gemessenden Nuklide sind in der Tabelle (2) zusammengestellt /78/.

Da die Plutoniumisotope 239 und 240 sowie 241 und 242 aufgrund ihrer ähnlichen α -Energien spektrometrisch jeweils nur als Summenpeak erfaßt werden können, muß für eine quantitative Auswertung des Spektrums die Isotopenzusammensetzung des Plutonium bekannt sein. Diese kann nach dem Verfahren von Ertel /81/ γ -spektrometrisch ermittelt werden.

Herstellung der Meßpräparate:

Die Spektrengüte wird einerseits vom verwendeten Detektor, der Meßelektronik und des Meßkammervakuums und andererseits, wegen der hohen Selbstabsorption der α -Strahlung, von der Präparationsmethode der Targets bestimmt.

Der Einfluß von Target-Massenbelegung, Temperatur und Dauer des Tempervorganges von Meßpräparaten auf die Peakform und die Halbwertsbreite, die als Maß für die Güte des Spektrums gelten können, wurde von Habicht /82/ untersucht.

Bei salzarmen Lösungen wurden sog. Eindampf-Meßpräparate durch direktes Auftropfen der Plutonium-Lösung auf Edelstahl-Schälchen mittels einer Eppendorf-Pipette hergestellt.

Werden salzreiche Lösungen auf diese Weise präpariert, so tritt eine starke Selbstabsorption im Präparat auf, was die Spektrengüte erheblich verschlechtert.

In diesem Fall wurde das Meßpräparat durch Elektrodposition auf Edelstahl-Plättchen hergestellt, oder das Plutonium mittels TTA-Extraktion aus der Lösung abgetrennt (s. Kap. 6.2.1.1.3) und dann durch Eindampfen auf das Target präpariert.

Die Eindampfmeßpräparate wurden nach folgender Vorschrift hergestellt:

Die Plutonium-Lösung wird soweit verdünnt, daß ihr Gehalt an Plutonium $20 \mu\text{g/ml}$ nicht übersteigt.

$50 \mu\text{l}$ der verdünnten Lösung werden mittels einer Eppendorf-Pipette in das Zentrum eines Edelstahl-Schälchens präpariert. Es wird mit dem gleichen Volumen Verdünnungsmittel nachgespült, wobei darauf zu achten ist, daß die Vertiefung des Schälchens gleichmäßig bedeckt ist.

Das Schälchen hat einen Gesamtdurchmesser von 25 mm und eine konzentrische Vertiefung von 0,5 mm und 15 mm Durchmesser.

Zeigt der Pu-Peak eine zu große Halbwertsbreite, muß die Plutonium-Lösung noch weiter verdünnt bzw. die Flächenbelegung verringert werden. Die Präparation erfolgt dann auf Edelstahl-Schälchen mit einem Gesamtdurchmesser von 32 mm und einer konzentrischen Vertiefung von 3 mm und 22 mm Durchmesser.

Vor Verwendung der Targets ist es notwendig, diese zu reinigen und zu entfetten. Hierzu werden sie zuerst mit konzentrierter und dann mit verdünnter Extran-Lösung gekocht. Die Probenschälchen werden mit Aqua dest. abgespült und anschließend mit dest. Wasser mehrere Stunden lang gekocht. Nun werden die Targets mit absoluten Ethanol abgespült und dann unter abs. Ethanol aufbewahrt.

Die Lösung auf den Targets wird auf einer Heizplatte (Fa. FU-Berlin, IAAC, Typ EW 8109/1) bei 353 K langsam eingedampft. Wenn keine Spritzgefahr mehr besteht, wird die Temperatur auf 383 K erhöht. Anschließend werden die Proben bei 873 K acht Sekunden lang getempert. Das Glühen der Proben geschieht auf einem elektrisch geheizten Metallband (Fa. FU-Berlin, IAAC, Typ 8109/2). Die Sekundärwicklung des 1200 VA-Trafos (Fa. Kazda u. Thiele, Berlin, Typ E/174/102) liefert den für die Erhitzung des Bleches erforderlichen Strom von 200 bis 400 A (3V).

Die so hergestellten Targets erfüllen die Anforderung an die Spektrengüte und an die Haftfähigkeit der Plutoniumproben.

Herstellung von Meßpräparaten durch Elektrodeposition:

Die kathodische Abscheidung von Plutonium als Hydroxid auf polierten V2A-Plättchen wurde aufgrund des umständlichen und langwierigen Verfahrens nur in besonderen Fällen eingesetzt, z.B. wenn stark salzhaltige Lösungen vorliegen, oder wenn eine hohe spektrale Auflösung erforderlich ist.

Die Elektrodeposition von Plutonium wurde nach dem Verfahren von Schüttelkopf /83/ durchgeführt:

Die zu untersuchende Lösung wird soweit verdünnt, daß die Pu-Konzentration nicht mehr als $2 \mu\text{g/ml}$ und die Säurekonzentration etwa $4M \text{ HNO}_3$ beträgt.

0,5ml dieser Lösung werden in ein Glasgefäß mit Schnappdeckel pipettiert und aus der Glove-Box ausgeschweift. Unter einem gut ziehenden Abzug wird die Lösung in die Elektrolysezelle überführt, das Glasgefäß 3 mal mit je 1ml $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (4%ig) gespült, und die Lösungen ebenfalls in die Zelle gebracht. Schließlich wird die Elektrolysezelle mit ca. 20ml H_2O etwa bis zur Hälfte gefüllt. Die Lösung wird dann etwa 2 Stunden lang bei 300 mA (13V) elektrolysiert. Die aus Stromstärke und aktiven Plättchendurchmesser resultierende Stromdichte beträgt 95 mA/cm^2 . Während der Elektrolyse bildet sich an dem als Kathode geschalteten Edelstahlplättchen ein alkalisches Medium aus, so daß sich hier das Plutonium als Hydroxid fein und gleichmäßig niederschlägt.

Dann wird die Lösung mit 1ml NH_4OH (25%ig) versetzt, eine Minute weiterelektrolysiert, der Strom abgestellt und die Lösung verworfen. Das Edelstahlplättchen wird dann aus der Zelle entfernt und mit dest. Wasser und Ethanol gewaschen.

Das Tempern des Targets erfolgt analog der Behandlung des Eindampf-Meßpräparates mittels eines elektrisch geheizten Metallbandes.

Unter diesen Bedingungen erfolgt jedoch keine quantitative Abscheidung des Plutonium, so daß für eine quantitative Auswertung des Spektrums der Analysenlösung 1ml salpetersaure Pu-236-Lösung bekannten Gehaltes ($1-2 \text{ pCi/ml}$) vor der Elektrolyse zugesetzt wurde. Aus dem Verhältnis von abgeschiedener zu eingesetzter Pu-236-Menge kann dann aus der abgeschiedenen Pu-239-, Pu-240-Menge und der Isotopenzusammensetzung der Lösung auf die Gesamtplutoniummenge in der Analysenlösung geschlossen werden.

Da die Isotopenzusammensetzung der für die Messungen verwendeten Pu-Lösungen identisch war, wurde der Pu-239, Pu-240 - Summenpeak zur Auswertung herangezogen.

Als Eichstrahler wurden Pu-239 (0,07 μCi),
Am-241 (0,06 μCi) und
Cm-244 (0,04 μCi) der

Fa. Amersham verwendet.

Zur Bestimmung des Nulleffektes wird ein Target mit dem entsprechenden Volumen HNO_3 präpariert und zur Messung gebracht. Auf diese Weise wird der Kontaminationspegel der Box und eine entsprechende Kontamination des Detektors und der Vakuumkammer berücksichtigt.

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte, wie bei der Gammaspektrometrie, durch Impulsintegration über den zu analysierenden Peak, lineare Untergrundsubtraktion und Meßzeitbezug.

Angaben zum α -Meßplatz:

Der Aufbau der Elektrolysezelle ist der Abbildung (2) zu entnehmen.

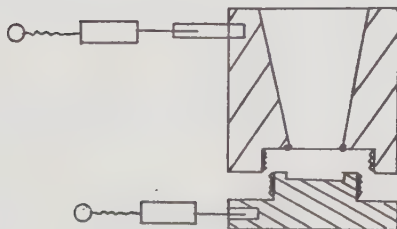


Abb. 2

Der obere Teil der Zelle besteht aus Kunststoff und wird mit dem unteren aus Edelstahl gefertigten Teil durch ein Schraubgewinde verbunden. Das Target wird in die hierfür vorgesehene Vertiefung des Edelstahlsockels gelegt.

Das Herauslaufen der Lösung aus der Zelle wird durch einen Dichtring aus Gummi verhindert, der in das Kunststoff-Oberteil eingelassen ist und durch Zusammenschrauben der beiden Teile der Zelle gegen das Edelstahl-Plättchen gepreßt wird.

Der Metallsockel der Zelle - und damit das Edelstahl-Plättchen - wird als Kathode geschaltet. Als Anode wird eine Platinelektrode verwendet, die entsprechend der Abbildung in die Lösung hineinragt.

Die als Targets verwendeten Edelstahl-Plättchen haben einen Gesamtdurchmesser von 25mm, wobei der aktive Durchmesser 20mm beträgt. Sie sind aus V2A-Stahl gefertigt und hochglanz poliert. Vor der Elektrolyse müssen die Targets analog der Präparation von Eindampf-Meßpräparaten gesäubert und entfettet werden.

Die für die Elektrolyse benötigte Stromstärke von 300mA wird mittels eines Strom-Spannungs-Konstanter (Fa. Rohde u. Schwarz, München, Typ NGK) geregelt.

Das zu vermessende Target wird in eine Vakuum-Kammer (Fa. Canberra) gebracht und nach dem Evakuieren auf 10^{-2} Torr mit einem Oberflächensperrschichtzähler (Fa. Nutronics, Typ ND 100.19.100) vermessen.

Das Evakuieren der Meßkammer geschieht mit einer ölgedichteten Vakuumpumpe in Drehschieberbauart (Fa. Leybold-Heraeus, Typ D2A).

Die Druckmessung erfolgt mit einem elektrischen Meßgerät (Fa. Leybold-Heraeus, Thermotron Typ TM 112). Hierbei wird der Totaldruck gemessen, der praktisch durch den Dampfdruck des Öles gegeben ist.

Der Detektor zeigte eine Auflösung von 20 keV FWHM (Full Width at Half Maximum) und wird mit einer Arbeitsspannung von 100 V betrieben.

Zur Spektrenaufnahme diente ein 1 K-Vielkanalanalysator (Fa. Canberra, Typ 8400).

Der Vorverstärker (Mod. 970-D), der Spektroskopie-Verstärker (Mod. 2021) und die Hochspannungsversorgung (Mod. 3102) wurden ebenfalls von der Fa. Canberra bezogen.

6.2.1.2 Neptunium - Bestimmungen

Die Gesamtmenge des Neptunium wurde chelatometrisch und durch Anwendung der γ -Spektrometrie bestimmt. Bei der Überprüfung der Oxidationsstufen kamen potentiometrische Verfahren zum Einsatz (s. Kap. 6.2.2.2).

6.2.1.2.1 Komplexometrische Bestimmung

Die chelatometrische Bestimmungsmethode beruht auf der Bildung stabiler Np(IV)-EDTA-Komplexe.

Sie wurde nach folgender Vorschrift /84/ ausgeführt:

Die salpetersaure Neptunium-Probe (ca. 1-2 mg Np) wird mit Wasser auf 6 ml Lösung verdünnt. Tritt hierbei bereits ein Neptunium-Hydroxid-Niederschlag auf, so ist die Probe vor dem Verdünnen entsprechend anzusäuern. Das Neptunium wird nun durch Zugabe von 2 ml einer Lösung, die 20 mg Mn^{2+} und 100 mg $NH_2OH \cdot HCl$ enthält, reduziert.

Die Mn^{2+} -Ionen dienen als Trägersubstanz bei der nachfolgenden Fällung. Hydroxylammoniumchlorid wird als Reduktionsmittel ausgewählt, weil es die EDTA-Titration nicht stört.

Die Lösung wird auf etwa 340 K erwärmt und unter Umrühren mit einer 30%igen KOH-Lösung versetzt, bis ein pH-Wert von 10 erreicht ist.

Der auftretende Hydroxid-Niederschlag wird abzentrifugiert und mit wenig 10%iger NaCl-Lösung mehrmals gewaschen. Durch tropfenweise Zugabe von 4M HCl wird der Niederschlag wieder aufgelöst und anschließend mit 2 ml einer Lösung von 50 mg/ml NH_2OH HCl in 4M HCl versetzt und 30 Minuten gekocht.

Der pH-Wert soll dabei zwischen 1,3 und 2 liegen.

Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnt.

Die Titration erfolgt mit einer $1 \cdot 10^{-5}$ M Titriplex-III-Lösung (Fa. Merck) gegen Xylenolorange-Indikator.

Am Äquivalenzpunkt erfolgt ein Farbwechsel von rosa nach hellgelb.

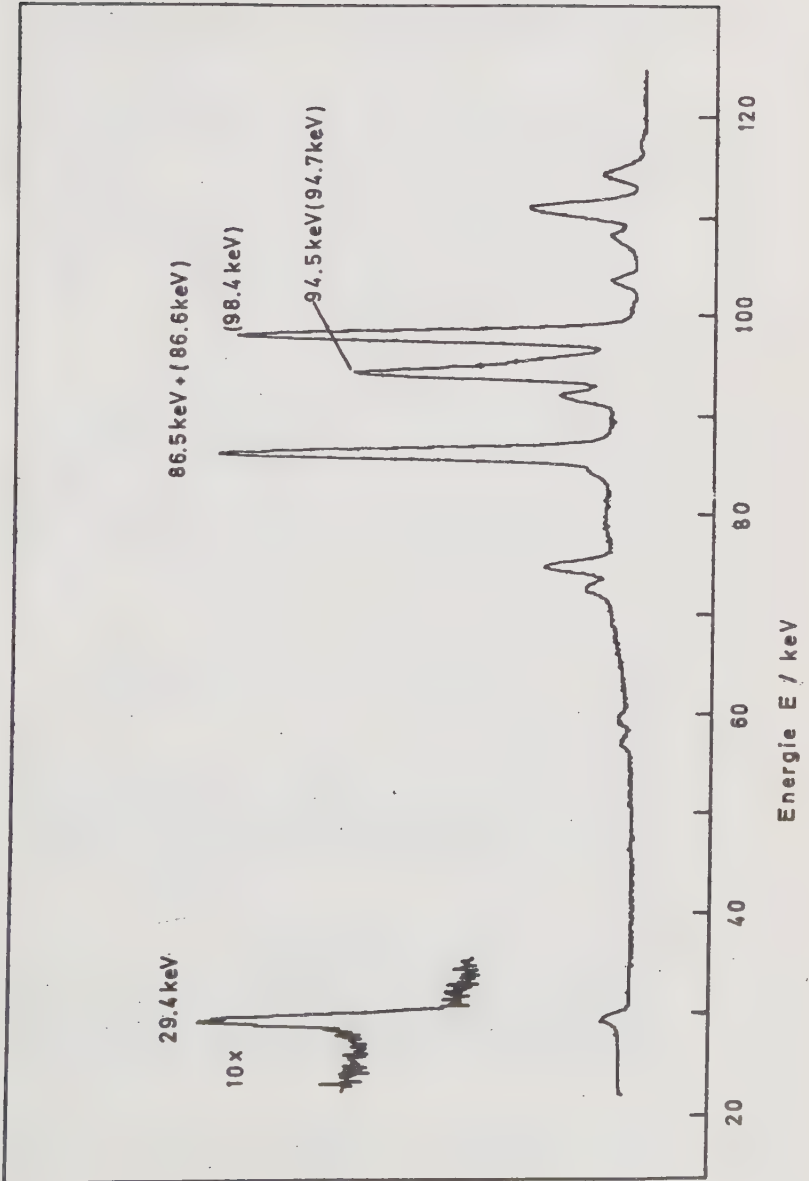
Der relative Fehler der Bestimmung beträgt 0,5 %.

6.2.1.2.2 γ - spektrometrische Bestimmung

Die γ -Spektrometrie wurde vor der Betonierung der Abfall-Lösungen zur Neptuniumbestimmung eingesetzt. Sie diente der Neptunium-Bilanzierung und gab darüber Auskunft, für welche Neptuniumlösungen eine Rückgewinnung des Neptuniums angezeigt war.

Von Ertel und Dressler /85/ wird ein γ -spektrometrisches Verfahren beschrieben, das Np-237 beziehungsweise die Tochter Pa-233 aufgrund der niederenergetischen Eigenstrahlung bestimmt.

γ - Spektrum von Np-237 (Pa-233)



Zur Auswertung wurde die 29,4 keV-Linie des Np-237 herangezogen, weil die 86,49 keV-Linie dieses Isotops mit der Pa-233-Linie bei 86,61 keV koinzidiert.

Bei Lösungen, in denen das Np-237 mit der Tochter Pa-233 im radiochemischen Gleichgewicht steht (bei einer Halbwertszeit des Pa-233 von 27 Tagen ist dies nach 270 Tagen der Fall), wurde der Peak bei 86 keV aus Intensitätsgründen zur Auswertung herangezogen. Außerdem treten bei der 86 keV-Strahlung aufgrund der höheren Energie geringere Absorptionsverluste auf als bei der 29 keV-Strahlung.

In Tabelle (3) sind die Hauptgammalinien im nieder-energetischen Bereich zusammengestellt, die zur Auswertung der Neptunium-Spektren herangezogen worden sind.

Die Präparation, Messung und Auswertung erfolgte analog der γ -Spektrometrie des Plutonium (s. Kap. 6.2.1.1.3).

6.2.2 ÜBERPRÜFUNG DER OXIDATIONSSSTUFEN

6.2.2.1 Plutonium

Die Konzentration des Plutonium in den einzelnen Oxidationsstufen wurde mit Hilfe der Spektralphotometrie und der Potentiometrie bestimmt.

6.2.2.1.1 Spektralphotometrie

Die spektralphotometrische Methode bietet die Möglichkeit sowohl die Gesamtplutoniumkonzentration als auch die Konzentration der einzelnen Oxidationsstufen zu bestimmen.

Das Absorptionsspektrum des Plutonium liegt im sichtbaren und nahen IR-Bereich und zeichnet sich durch charakteristische scharfe Banden für die einzelnen Oxidationsstufen aus.

Für die quantitative Bestimmung einzelner Oxidationsstufen wurden Absorptionsbanden mit hohem molaren Extinktionskoeffizienten ausgewählt, bei denen der Untergrund anderer Oxidationsstufen gering ist:

Pu (III)	:	600 nm
Pu (IV)	:	470 nm
Pu (VI)	:	830 nm

Leider konnte für die Untersuchungen noch kein Spektralphotometer mit kontinuierlicher Wellenlängenverstellung verwendet werden, so daß mit Filtern einzelner Wellenlängen gearbeitet werden mußte. Hierdurch war es nicht möglich, eine Verschiebung der Hauptbandenlage mit Änderung der Säurekonzentration, oder eine Abnahme des molaren Extinktionskoeffizienten durch Bildung von Nitratkomplexen festzustellen. Der Untergrund konnte ebenfalls nicht berücksichtigt werden, weil es auf diese Weise nicht möglich ist, ein geeignetes "Tal" im Spektrum aufzufinden.

Deshalb wurden den spektrometrischen Untersuchungen Literaturwerte /86/ zugrundegelegt.

Hiernach tritt im Wellenlängenbereich von 400-850 nm keine Verschiebung der Hauptbandenlage durch den Einfluß von Salpetersäure auf.

Die Bande für Pu(III) bei 600 nm zeigt bei Messungen in 0,48M HNO_3 - und 4,38M HNO_3 -Lösungen nur geringe Unterschiede in den molaren Extinktionskoeffizienten. Dies ist auf die geringe Komplexbildungsneigung von Pu(III) zurückzuführen.

Die Spektren von Pu(IV) und Pu(VI) zeigen in 0,2M HNO_3 und 9M HNO_3 bei gleichen Salzkonzentrationen erhebliche Unterschiede in den molaren Extinktionskoeffizienten auf.

Abhängigkeit der Transmission von der
Pu(III)- und Pu(IV)- Konzentration

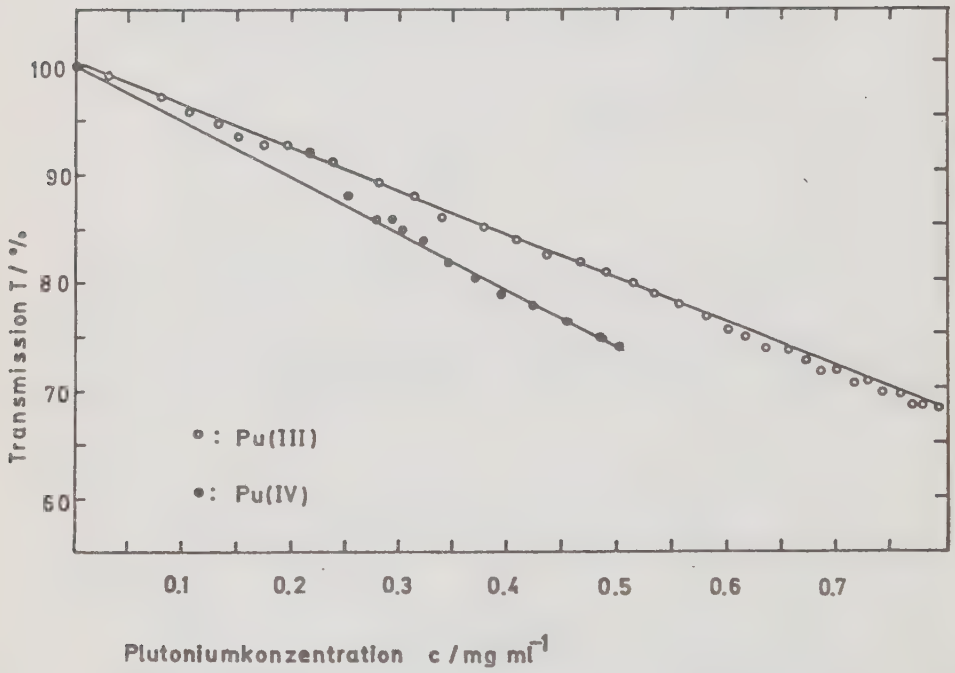


Abb.3

Angaben zum Meßplatz und zur Durchführung der Messungen:

Die Lösungen wurden mit einem Sonden-Colorimeter (Fa. Desaga-Brinkmann, PC/600) vermessen, wobei das Meßgerät zur leichteren Handhabung außerhalb der Box montiert worden war. Die Meßsonde befand sich innerhalb der Box und war über eine Glasfaseroptik mit dem Meßgerät verbunden.

Die Transmission der reinen 0,5M, 1M und 2M HNO_3 betrug unabhängig von der gewählten Wellenlänge 100 %.

Zur Ermittlung der Abhängigkeit der Transmission von der Pu(III)-Konzentration wurde das Plutonium mit Hydroxylammoniumnitrat zur dreiwertigen Oxidationsstufe reduziert. Nach der Einstellung der Lösung auf 0,5M HNO_3 konnte durch Zugabe von 0,5M HNO_3 eine Verdünnungsreihe aufgestellt und die jeweilige Transmission gemessen werden (s. Abb. 3, Tab. 4).

Die Pu(III)-Konzentration variierte dabei in einem Bereich von

$$3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} > c_{\text{Pu}} > 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} .$$

Die Pu(IV)-Lösung wurde durch Peroxidfällung (s. Kap. 6.1.6.1) Auflösen des Niederschlages in konz. HNO_3 , und anschließendem Einstellen der Lösung auf 2M HNO_3 erhalten.

Durch Verdünnen mit 2M HNO_3 konnte die Pu(IV)-Konzentration in einem Bereich von

$$2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} > c_{\text{Pu}} > 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

variiert und die entsprechenden Transmissionswerte ermittelt werden (s. Abb 3, Tab. 5).

Der funktionelle Zusammenhang zwischen der Transmission und der Plutoniumkonzentration ist der folgenden Übersicht zu entnehmen:

Oxidationsstufe	Geradengleichung	Korrel.-Koeff.
Pu(III)	$T = 100 - 40,5 \cdot c$	0,9993
Pu(IV)	$T = 100 - 56 \cdot c$	0,9958

Die Auswertung der Meßergebnisse für die Eichgerade von Pu(VI) ist wegen der Streuung der Meßwerte und der geringen Abhängigkeit der Transmission von der Salzkonzentration nicht möglich.

In der Literatur /86/ wird die Pu(VI)-Bande bei 831 nm vermessen. Hierfür wird eine Halbwertsbreite von 2,65 nm und in 90% Höhe eine Breite von 0,88 nm angegeben.

Wegen der geringen Breite dieser Bande liegt die Vermutung nahe, daß in der vorliegenden Arbeit die Pu(VI)-Bande zu sehr auf der Flanke vermessen worden ist.

Die Konzentration an Pu(VI) in einem Gemisch von Oxidationsstufen läßt sich jedoch wie folgt ermitteln:

$$\text{Gesamt - Pu} - (\text{Pu-III} + \text{Pu-IV}) = \text{Pu-VI} \\ (\text{EDTA/Ti-Ce(IV)}) \quad \text{Photometrie}$$

6.2.2.1.2 Potentiometrie

Die Überprüfung der Oxidationsstufen (III), (IV) und (VI) des Plutonium erfolgte neben der Anwendung der Spektralphotometrie auch durch Redox-Titration mit potentiometrischer Endpunktsbestimmung und nach der H_2O_2 -Methode.

6.2.2.1.2.1 Überprüfung der Oxidationsstufe Pu(III)

Der Gehalt an Pu(III) in der Analysenlösung wird durch Titration mit Ce(IV) erfaßt.

Die Bestimmung wird gemäß der Vorschrift in Kap. 6.2.1.1.1 durchgeführt, wobei eine Reduktion des Plutonium mittels Ti(III) nicht erfolgt.

Stimmt die so ermittelte Plutoniummenge mit der Plutonium-Gesamtkonzentration überein, kann auf das alleinige Vorliegen von Pu(III) geschlossen werden.

6.2.2.1.2.2 Überprüfung der Oxidationsstufe Pu(IV)

Die Abwesenheit von Pu(III) kann durch Konstanz des Potentials nach spurenweiser Ce(IV)-Zugabe angenähert bestätigt werden.

Zur Feststellung eines etwaigen Pu(V)- und/oder Pu(VI)-Gehaltes wird die zu untersuchende Lösung mit einem definierten Volumen an Fe(II)-Lösung bis zur deutlichen Blaufärbung versetzt. Anschließend wird das in der Lösung befindliche Fe(II)/Pu(III) mit Ce(IV) zum Fe(III)/Pu(IV) oxidiert.

Nun wird das gleiche Volumen an Fe(II)-Lösung, das zur Reduktion des Plutonium nach Pu(III) eingesetzt worden ist mit der für die Oxidation von Fe(II)/Pu(III) verwendeten Ce(IV)-Lösung titriert.

Zur potentiometrischen Endpunktbestimmung wurde eine Mikro-Metall-Einstabmeßkette Pt/KCl/Ag/AgCl (Fa. Ingold, Typ Pt-4805-M8) verwendet.

Eine Abweichung der für die Oxidation von Fe(II)/Pu(III) verbrauchten Ce(IV)-Menge von der für die Titration der ursprünglich zugesetzten Fe(II)-Menge würde die anfängliche Anwesenheit von Pu(V) bzw. Pu(VI) aufzeigen.

6.2.2.1.2.3 Überprüfung der Oxidationsstufe Pu(VI)

Dazu wird die auf Pu(VI) zu untersuchende Lösung mit Eisen(II)-sulfamat im Überschuß versetzt. Der Überschuß an Fe(II) und das entstehende Pu(III) werden dann mit Cer(IV)-sulfat nach Pu(IV)/Fe(III) unter Verwendung einer Einstabmeßkette (s. Kap. 6.2.2.1.2.2) als Indikator zurücktitriert.

Die Titration wurde wie folgt durchgeführt /87/:

Die zu titrierende Pu(VI)-Lösung wird soweit verdünnt, daß die Salpetersäurekonzentration nicht größer als 0,1 M ist. Die Plutoniumkonzentration sollte 2-10 mg betragen. Dann wird die Lösung durch Zugabe von halbkonzentrierter Schwefelsäure auf eine H_2SO_4 -Konzentration von etwa 1 M gebracht.

Die Reduktion von Pu(VI) erfolgt durch Zugabe von N/20 $FeSO_4$ -Lösung im Überschuß (pro mg Pu ca. 250 μ l N/20 $FeSO_4$ -Lösung). Die Lösung wird noch 10 Minuten weiter gerührt.

Der Überschuß von Fe(II)/Pu(III) wird mit N/20 $Ce(SO_4)_2$ -Lösung zurücktitriert.

Die Übereinstimmung der ferrometrisch gefundenen Pu-Menge mit der ermittelten Gesamtplutoniumkonzentration zeigt das alleinige Vorliegen der Oxidationsstufe Pu(VI) an.

Der Titer der Ce(IV)-Sulfatlösung wurde bei 345 K in schwach salzsaurer Lösung gegen getrocknetes Natriumoxalat potentiometrisch ermittelt /71/.

Die Titerstellung der $FeSO_4$ -Lösung erfolgte gegen 0,1N $K_2Cr_2O_7$ -Lösung mit Diphenylamin als Indikator. Der Endpunkt wird durch einen Farbumschlag von hellgrün nach dunkelviolet angezeigt /88/.

Die ermittelte Standardabweichung dieses Verfahrens beträgt 1 %.

Soll das ferrometrische Verfahren nicht zur Überprüfung der Oxidationsstufe Pu(VI) eingesetzt werden, sondern zur Bestimmung der Pu-Gesamtkonzentration /51/, so muß das Plutonium zuvor mit AgO in die sechswertige Stufe oxidiert werden. Das überschüssige AgO wird dann bei 353 K zerstört. Die Reduktion des Pu(VI) mit Fe(II) und die Rücktitration mit Ce(IV) verläuft dann analog dem oben beschriebenen Verfahren.

Es ist darauf zu achten, daß die eingesetzte Eisenmenge nicht größer ist, als zur vollständigen Reduktion des Pu(VI) zum Pu(III) notwendig wäre. Bei zu hohem Eisenzusatz hat es sich gezeigt, daß die in der Lösung vorhandenen Ag^+ -Ionen vom Fe(II) zu metallischem Silber reduziert werden, wodurch bei der Rücktitration zu wenig Fe(II) gefunden wird. Bei zu geringem Einsatz von Fe(II)-Lösung wird das Pu(VI) nicht vollständig reduziert.

Der Einsatz der oben beschriebenen Einstabmeßkette zur potentiometrischen Endpunktsbestimmung ist nicht möglich, weil die Silberionen der Lösung und die Chloridionen der Elektrode Silberchlorid bilden und dadurch die Fritte der Einstabmeßkette verstopft wird.

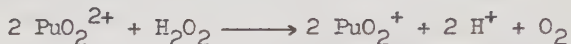
Deshalb findet Ferroin (Eisen-II-Phenanthrolin) als Indikator Verwendung. Nach der Reduktion des Plutonium mit Fe(II) werden einige Tropfen Ferroin der Lösung zugegeben, bis eine Rotfärbung auftritt. Der Äquivalenzpunkt macht sich durch einen Farbumschlag der Lösung von schwach violett nach grünlich bemerkbar. Eine deutliche Grünfärbung zeigt an, daß die Lösung übertitriert worden ist.

Dieses Verfahren ist sehr zeitaufwendig und die Pu-Konzentration muß in etwa bekannt sein.

Deshalb wurde zur Bestimmung der Pu-Gesamtkonzentration das in Kapitel 6.2.1.1.1 beschriebene cerimetrische Verfahren eingesetzt.

Überprüfung der Oxidationsstufe Pu(VI) nach der Peroxid-Methode:

Vogg /87/ konnte durch spektralphotometrische Untersuchungen zeigen, daß bei Zugabe von H_2O_2 zu einer Pu(VI)-Lösung eine Reduktion zu Pu(V) unter Freisetzung von Protonen stattfindet:



Pro Pu-Atom entsteht dabei ein H^+ -Ion, das titrimetrisch erfaßt werden kann, und ein Maß für die Plutoniumkonzentration darstellt.

Voraussetzung für das Verfahren ist jedoch, daß sich das Plutonium vollständig in der Oxidationsstufe Pu(VI) befindet. Hierdurch bietet sich die Möglichkeit, diese Methode für die Überprüfung des alleinigen Vorliegens von Pu(VI) einzusetzen.

Dieses Verfahren liefert neben der Pu(VI)-Konzentration durch die vorangehende Neutralisation auch einen Anhaltswert für die Konzentration der freien Säure in der Lösung.

Eine Übereinstimmung des nach der Peroxidmethode gefundenen Pu-Gehaltes mit der chelatometrisch und/oder potentiometrisch ermittelten Pu-Gesamtkonzentration zeigt das ausschließliche Vorhandensein des sechswertigen Plutonium an.

Die Titration wurde nach folgender Vorschrift /87/ durchgeführt:

Zur Bestimmung werden 2-10 mg Pu eingesetzt, wobei die Konzentration der Lösung 0,1 mg Pu/ ml betragen soll. Der Lösung wird pro mg Pu ca. 0,5 ml 2M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung zugesetzt, um das Plutonium zu komplexieren und dadurch die Hydrolyse von Pu(VI) zu verhindern.

Anschließend wird zuerst die vorhandene Säure mit Natronlauge neutralisiert, wobei etwas über den Äquivalenzpunkt hinaus titriert werden muß. Nach Zugabe von 2-3 Tropfen H_2O_2 wird sofort mit 0,02M NaOH unter Verwendung einer Glaselektrode bis zum Erreichen des zweiten Potentialsprunges weitertitriert. Aus der Differenz der beiden Potentialsprünge läßt sich dann die eingesetzte Plutoniummenge berechnen.

Für die Standardabweichung dieses Verfahrens wurde ein Wert von 1,2 % ermittelt.

6.2.2.2 Neptunium

Die Konzentration des Neptunium in den Oxidationsstufen Np(V) und Np(VI) wurde potentiometrisch erfaßt und mit der gefundenen Gesamtmenge verglichen.

6.2.2.2.1 Überprüfung der Oxidationsstufe Np(V)

Das alleinige Vorliegen der Oxidationsstufe Np(V) in den betreffenden Lösungen kann nach Nitsche /89/ durch die Übereinstimmung der potentiometrischen Titrationsbewiesen werden, bei denen die Oxidation des Np(V) zum Np(VI) mittels $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ /90/ durchgeführt wird und anschließend die Reduktion mittels $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ erfolgt.

Der bei der Eisentitration mittitrierte Cer-Überschuß muß von der Gesamtmenge abgezogen werden.

Stimmen die bei der Oxidation und anschließender Reduktion gefundenen Neptunium-Mengen dann auch noch mit der chelatometrisch ermittelten Np-Konzentration überein, so kann auf das alleinige Vorhandensein der Oxidationsstufe Np(V) geschlossen werden.

Der Titer der 0,05M Cer(IV)-sulfatlösung wurde gegen Natriumoxalat potentiometrisch ermittelt /71/.

Die 0,04M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung wurde nach folgender Vorschrift /90/ hergestellt:

11,1g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ werden in 300ml 1M HClO_4 gelöst. Die Lösung wird zum Kochen erhitzt und langsam mit einer Lösung von 8,2g BaCO_3 in 80ml 1M HClO_4 versetzt. Der entstehende BaSO_4 -Niederschlag wird abfiltriert und die Lösung mit 1M HClO_4 in einem Meßkolben auf 1000ml ergänzt.

Die Titerstellung erfolgt gegen 0,1N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung. Als Indikator wird Diphenylamin zugesetzt, der an Endpunkt von hellgrün nach dunkelviolettschlägt /88,91/.

Für die Reduktion des Neptunium wurde neben $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ auch FeSO_4 eingesetzt, wodurch sich keine Abweichung in der ermittelten Np-Menge ergab.

6.2.2.2 Überprüfung der Oxidationsstufe Np(VI)

In Umkehrung zum oben geschilderten Vorgang (s. 6.2.2.2.1) wird zur Überprüfung des Oxidationsgrades des Np(VI) der Übergang von der sechswertigen zur fünfwertigen Oxidationsstufe des Neptunium mittels $\text{Fe}(\text{II})$ -Lösung potentiometrisch erfaßt /90/.

Stimmt die hierbei gefundene Neptunium-Menge mit der chelatometrisch ermittelten Np-Gesamtkonzentration überein, so ist das alleinige Vorhandensein von Np(VI) gewährleistet.

Der relative Fehler der Einzelmessung beträgt 0,7 %; die Genauigkeit des Verfahrens wird mit 0,6 % angegeben.

Für die potentiometrischen Bestimmungen wurden ca. 5-10mg Neptunium eingesetzt und mit Salpetersäure auf 10 ml verdünnt. Die Lösung sollte dann eine Säurekonzentration von 1 mol/l besitzen.

Zur Endpunktbestimmung der Titration wurde eine Mikro-Metall-Einstabmeßkette Pt/KCl/Ag/AgCl (Fa. Ingold, Typ Pt-4805-M8) verwendet.

6.2.3 ERMITTLUNG DER WASSERSTOFFIONENKONZENTRATION

Die Bestimmung der freien Säure in einer plutonium- bzw. neptuniumhaltigen Lösung ist wegen der starken Hydrolyse- neigung dieser Actinide durch einfache alkalimetrische Titration nicht ohne weiteres möglich.

Unter - freier Säure - ist die Protonenkonzentration zu verstehen, die vorliegt, wenn das Actinid nicht hydrolysiert ist.

Der Einfluß der Hydrolyse läßt sich durch folgende Vorkehrungen beseitigen:

- a. Damit das Pu(VI), Np(VI) und vor allem das Pu(IV) unhydrolysiert vorliegt, muß der pH-Wert bei hohen Säurekonzentrationen bestimmt werden.
Der Einsatz einer Glaselektrode zur Ermittlung der freien Säure führt bei diesen niedrigen pH-Werten jedoch zu einem derart großen Fehler der Wasserstoffionenkonzentration, daß eine Auswertung der ermittelten Leitfähigkeitsmeßwerte sehr erschwert bzw. unmöglich wird.

- b. Das Aktinid wird aus der zu untersuchenden Lösung abgetrennt und die freie Säure alkalimetrisch bestimmt. Die Abtrennung kann entweder durch Kationenaustausch oder durch Fällung erfolgen.

Der Nachteil der Kationenaustausch-Methode liegt darin, daß die freie Säure durch Differenzbildung errechnet werden muß. Sie setzt sich aus der Gesamtsäure abzüglich der durch das Aktinid vom Harz in Freiheit gesetzten Säuremenge zusammen und ist dadurch mit einem großen Fehler behaftet.

Für die Ausschaltung der Hydrolyse durch Fällung des Plutonium werden Jodsäure /92/, oder im nichtwässrigen System (2-Propanol) Cäsiumchlorid /93/ als Fällungsmittel vorgeschlagen.

- c. Die Hydrolyse wird durch Komplexieren des Aktinids unterdrückt.

Als Komplexierungsmittel können für Plutonium EDTA /94,95/, Citrat /96/, Oxalat /96/ und Ammoniumsulfat /87/ verwendet werden.

- d. Das Aktinid wird in eine Wertigkeitsstufe überführt, in der es bei einem pH-Wert von 5 vernachlässigbar hydrolysiert.

Eine solche Methode wird für Plutonium von Thiele und Bähr /97/ beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit wurde die freie Säure in Pu(IV)-Lösungen nach der von Thiele und Bähr /97/ vorgeschlagenen Methode, und in Pu(VI)-Lösungen durch Komplexieren mit Sulfat nach dem Verfahren von Vogg /87/ bestimmt.

6.2.3.1 Bestimmung der freien Säure neben Pu(IV)

Bei der von Thiele und Bähr /97/ vorgeschlagenen Methode zur Bestimmung der freien Säure in Pu(IV)-Lösungen wird das Plutonium mit metallischem Quecksilber zum Pu(III) reduziert



und damit dem Hydrolyseeinfluß bei der alkalimetrischen Titration weitgehend entzogen.

Die Bestimmung wurde nach folgender Vorschrift durchgeführt:

Ein Aliquot der Probe (100 µl) wird in eine Glasflasche mit Schnappverschluß pipettiert und mit 0,2ml einer 1M KCl-Lösung versetzt. Die Lösung wird dann mit Wasser bzw. 0,05M HNO₃ auf etwa 1 ml aufgefüllt. Es soll ein pH-Bereich von 0-1,3 eingehalten werden, um einerseits die Hydrolyse von Pu(IV) zu vermeiden, und andererseits eine Oxidation des Quecksilbers durch salpetrige Säure auszuschließen.

Nach Zugabe von ca. 0,2ml Hg wird das Glas verschlossen und 5 Minuten lang intensiv geschüttelt.

Anschließend wird das Volumen mit Wasser auf 5 ml erhöht. Die Säure kann nun mit Natronlauge titriert werden, ohne das Quecksilber vorher abzutrennen.

Der Äquivalenzpunkt der alkalimetrischen Titration wurde mit einer pH-Glaselektrode (Fa. Metrohm, Typ EA 125) ermittelt.

6.2.3.2 Bestimmung der freien Säure neben Pu(VI)

Das Verfahren von Vogt /87/ zur Ermittlung der freien Säure in plutoniumhaltigen Lösungen beruht auf der Oxidation des Plutonium in die sechswertige Oxidationsstufe mittels stöchiometrischen Braunsteins.

Das Pu(VI) wird dann mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ komplexiert und die freie Säure anschließend alkalimetrisch titriert.

In den zu untersuchenden Lösungen lag das Plutonium bereits als Pu(VI) vor, so daß die Oxidation mittels Braunstein entfiel.

Zur Komplexierung wurden der zu titrierenden Lösung pro mg Pu ca. 0,5ml 2M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung zugesetzt.

Der Äquivalenzpunkt der alkalimetrischen Titration wurde mit einer pH-Elektrode ermittelt (s. Kap. 6.2.3.2).

6.2.3.3 Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration neben Np(VI)

Die Wasserstoffionenkonzentration in den Np(VI)-haltigen Lösungen wurde durch pH-Messung mittels einer Glaselektrode in einem Bereich um pH 3 bestimmt.

In diesem pH-Bereich liegt das Np(VI) hydrolysiert vor, so daß hierbei nicht die freie Säure, sondern die Wasserstoffionenkonzentration im Gleichgewicht bestimmt wird.

Darunter ist die Protonenkonzentration zu verstehen, die sich aus der freien Säure und der bei der Hydrolyse entstehenden Protonen zusammensetzt.

Sie läßt sich indirekt unter Berücksichtigung der freien Säure und der Komplexbildungskonstanten berechnen.

Bei diesem Vorgehen ist jedoch die genaue Kenntnis der in der Lösung vorhandenen Teilchen und damit der Hydrolyse- und Nitratkomplexbildungskonstanten erforderlich, die in der Literatur nicht gegeben ist.

Für die Messungen wurde eine pH-Glaselektrode (s. 6.2.3.2) verwendet, die an ein Mikroprozessor-pH-Meter (Fa. Knick, Typ 740) angeschlossen war. Die Temperaturkompensation erfolgte mittels eines an das pH-Meter angeschlossenen Temperaturfühlers.

Das pH-Meter wurde mit Pufferlösungen nach DIN 19266 (NES) (Fa. Ingold) kalibriert.

6.3 HERSTELLUNG DER LEITFÄHIGKEITS-LÖSUNGEN

Die für die Leitfähigkeitsmessungen verwendeten salpetersauren Plutonium- und Neptuniumlösungen wurden aus Stammlösungen durch schrittweises Verdünnen mit Leitfähigkeitswasser bzw. Salpetersäure hergestellt.

Die Pu(IV)-Stammlösungen entstanden durch Auflösen des Pu(IV)-Peroxidniederschlags (s. Kap. 6.1.6.1) in Salpetersäure. Hierbei war darauf zu achten, daß der pH-Wert beim Auflösen nicht größer als 1 wird, weil sonst die Polymerisation von Pu(IV) einsetzt /98, 99, 100/.

Die so erhaltene Pu(IV)-Stammlösung wurde mit Salpetersäure auf eine Säurekonzentration von 1M-, 2M-, 3M-, 4M-, 5M-, 6M-, 7M-, 8M-, 9M-, 11M- bzw. 13M-HNO₃ eingestellt. Ein Aliquot der jeweiligen Lösung wurde schrittweise mit der entsprechenden Säure verdünnt und mit Hilfe der in Kapitel (8) beschriebenen Apparatur vermessen.

Die Pu(VI)-Stammlösung wurde durch Auflösen des Pu(IV)-Peroxidniederschlags in wenig 5M HNO₃ erhalten, wodurch ein für die Leitfähigkeitsmessung günstiges Salz-Säure-Verhältnis resultierte. Anschließend wurde das Plutonium mittels AgO zum Pu(VI) oxidiert und die Silberionen als AgCl ausgefällt (s. Kap. 6.1.5.3).

Das schrittweise Verdünnen eines Aliquots der Stammlösung erfolgte mit Leitfähigkeitswasser.

Die Np(VI)-Stammlösung entstand durch Auflösen des Np(VI)-Hydroxidniederschlags (s. Kap. 6.1.6.2) in wenig 1M HNO₃ und Oxidation des Neptunium zum Np(VI) mittels AgO. Die Silberionen wurden wie oben beschrieben ebenfalls als AgCl ausgefällt.

Während der Meßzeit von ca. 60 Minuten konnte keine Veränderung des Plutonium- bzw. Neptunium-Oxidationsgrades festgestellt werden.

Die verwendete Salpetersäure besaß p.a.-Qualität und wurde keiner weiteren Reinigung unterworfen.

Das Leitfähigkeitswasser wurde wie folgt hergestellt:

Ein Luftstrom wird bei 298 K 24 Stunden lang durch tridestilliertes Wasser gesaugt. Die Luft muß vorher in zwei Intensivwaschflaschen von HCl - und NH_3 -Dämpfen befreit werden. Das tridestillierte Wasser wird durch Vordestillieren von Leitungswasser und anschließend zweifachen Destillieren in einer Quarzapparatur (Fa. Scott Gen., Mainz) erhalten.

Das so hergestellte Leitfähigkeitswasser steht dann bei 298 K mit dem Kohlendioxid der Luft im Gleichgewicht und ermöglicht so die Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeitsmessungen.

7 PLUTONIUM - RÜCKGEWINNUNG UND ABFALLKONDITIONIERUNG

Die Wiedergewinnung des Plutonium aus den gebrauchten Lösungen war wegen den bei der Neubeschaffung von Plutonium entstehenden hohen Transportkosten notwendig.

Die Lösungen, die mehr als 50 mg Plutonium im Liter enthielten, wurden durch Destillation eingeeengt.

Lösungen geringerer Konzentration an Plutonium gelangten direkt zur Konditionierung.

Durch die Destillation erhöhte sich die Säurekonzentration auf 10-11M HNO_3 . Nach Verdünnen der Säure auf 8M HNO_3 wurde die Lösung direkt auf einen Anionenaustauscher gegeben und wie in Kapitel (6.1.3.1) beschrieben, gereinigt. Ein zusätzliches Einstellen der Oxidationsstufe Pu(IV) erübrigte sich durch das lange Kochen in Salpetersäure. Anschließend wurde das gereinigte Plutonium über die Peroxidfällung (s. Kap. 6.1.6.1) aufkonzentriert und stand dann weiteren Untersuchungen zur Verfügung.

Zur Plutonium-Bilanzierung mußten die Lösungen vor ihrer Konditionierung auf deren Pu-Gehalt hin untersucht werden. Dies geschah bei den schwach plutoniumhaltigen Lösungen γ -spektrometrisch und beim Destillat α -spektrometrisch.

Die Konditionierung der Abfall-Lösungen erfolgte durch Einbringen der Flüssigkeit in ein mit Portland-Zement gefülltes 2l-Schraubgefäß aus Kunststoff. Zur gleichmäßigeren Verteilung wurde die Lösung durch ein Zentralrohr, das mehrere Austrittsöffnungen besitzt, in den Zement gegeben. Einer eventuellen Staubentwicklung konnte durch Abdecken der Zementoberfläche mit einem Kunststoffschwamm entgegengewirkt werden. Nach dem Abbinden des Zementes wurde das Gefäß verschlossen und aus der Box ausgeschweißt.

8 LEITFÄHIGKEITSMESSAPPARATUR

8.1 THERMOSTATE

Die Messungen mußten in einem geeigneten Thermostaten durchgeführt werden, weil die Leitfähigkeit stark temperaturabhängig ist (ca. 1 %/K).

Hierzu wurde die für die Leitfähigkeitsmessungen benutzte Glove-Box mit Hilfe einer Heizspirale, einer Kühlschlange und mehrerer Ventilatoren auf eine Temperatur von $(298,15 \pm 0,02)\text{K}$ gehalten.

Die Heizung konnte über einen Regeltrafo eingestellt und über ein Relais mittels eines NTC-Widerstandes gesteuert werden. Die aus Kupfer gefertigte Kühlschlange wurde mit temperiertem Wasser von ca. 291 K eines Kryothermostaten (Fa. Colora, Typ WK 4) gespeist. Die Temperaturkonstanz beträgt laut Hersteller $\pm 0,005\text{ K}$.

Die Meßzelle ist zur besseren Temperaturkonstanz zusätzlich mit einem Wassermantel umgeben, der mittels eines zweiten Kryothermostaten auf 298,15 K temperiert werden konnte.

Die für die Verdünnungsreihe benötigten Lösungsmittel (Leitfähigkeitswasser bzw. Salpetersäure) befanden sich außerhalb der Glove-Box und wurden bei Bedarf in das Verdünnungsgefäß der Meßapparatur mittels einer Halbmikrobürette (Fa. Deutsche Metrohm, Typ 415) hineingepumpt.

Zur schnelleren Temperatureinstellung der zu vermessenden Lösungen war es nötig, diese Flüssigkeiten vorzutemperieren. Dies erfolgte über die Raumluft, welche durch die Klimaanlage auf etwa 298 K gehalten wurde.

8.2 MESSZELLE

Die Lösungen wurden in einer Pipettenmeßzelle (Fa. Metrohm, Typ EA 660) vermessen, die mit einem thermostatisierbaren Mantel umgeben ist. Die Thermostatisierung erfolgte mit Wasser über einen Kryothermostaten.

Zur Reinigung wird konzentrierte Salpetersäure in die Zelle eingefüllt, mit Wasser gespült und dann längere Zeit mit Wasser ausgedampft.

Für die Bestimmung der Zellkonstanten und die durchzuführenden Leitfähigkeitsmessungen ist es notwendig, die Eigenleitfähigkeit des Leitfähigkeitswassers genau und hinreichend zu bestimmen.

Dazu spült man die Zelle mehrmals täglich mit Leitfähigkeitswasser (s. Kap. 6.3) und mißt jeweils den Leitwert. Nach drei Tagen waren die Leitwerte auf 2% konstant. Eine größere Genauigkeit ist nicht anzustreben, weil der Leitwert des Wassers nur ein Korrekturglied ist.

Die Bestimmung der Zellkonstanten wurde nach der Methode von Lind und Justice /101,102/ durchgeführt.

Das Verfahren, das die Zellkonstante bei 298,15 K liefert, beruht darauf, aus einer der Leitfähigkeitsgleichungen für wäßrige KCl-Lösungen, deren Konzentrationen jedoch im Gültigkeitsbereich der Gleichung liegen müssen, die entsprechenden Werte der molaren Leitfähigkeit zu berechnen.

Lind /101/ gibt für den Konzentrationsbereich

$$c < 0,012 \text{ mol/l}$$

die Gleichung

$$\Lambda_c = 149,93 - 94,65\sqrt{c} + 58,74 c \lg c + 198,4 c \quad (8.1)$$

an.

Für den erweiterten Konzentrationsbereich von

$$c < 0,05 \text{ mol/l}$$

verwendet Justice /102/ die Gleichung

$$\Lambda_c = 149,87 - 94,87\sqrt{c} + 58,63 c \lg c + 224,1 c - 254,5 c^{3/2} \quad (8.2)$$

Zunächst wird eine KCl-menge eingewogen, die bei der Herstellung der Kalibrierlösung im Konzentrationsbereich von $c < 0,05 \text{ mol/l}$ liegt. Die genau errechnete Konzentration wird in die Gleichung (8.1) bzw. (8.2) eingesetzt und die Leitfähigkeit berechnet.

Aufgrund der Definition (2.8) erhält man dann die Leitfähigkeit .

Nach Gl.(4.3) kann nun die Zellkonstante C bestimmt werden, wenn die Leitwerte der KCl-Lösung und des Leitfähigkeitswassers vorher bestimmt worden sind.

Vor der Zellkalibrierung wird die Zelle mit der zu vermessenden KCl-Lösung an mehreren Tagen wiederholt gespült. Hierdurch soll sich das Kaliumchlorid-Adsorptionsgleichgewicht zwischen den Glaswandungen der Zelle und der Lösung einstellen.

Die Kalibrierlösungen entstanden folgendermaßen:

Zur Herstellung der KCl-Lösungen wurde ultrareines, bei 393 K bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Kaliumchlorid (Merck, Suprapur) verwendet, um eine größtmögliche Genauigkeit und Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

Das KCl wurde auf einer Mikrowaage (Fa. Satorius, Belastbarkeit 1g, Genauigkeit $5 \cdot 10^{-6}$ g) gewogen und mit Leitfähigkeitswasser in einen Kolben gespült, der bereits zur Hälfte mit Lösungsmittel gefüllt worden ist.

Nach Temperierung in einem Schrankluftthermostaten bei $(298,15 \pm 0,02)$ K wurde der Kolben mit temperiertem Leitfähigkeitswasser bis zur Füllmarke aufgefüllt.

Die Zellkonstante wurde mit drei Kalibrierlösungen unterschiedlichen KCl-Gehaltes bestimmt. Mit jeder Lösung wurden 5 Füllungen mit je zwei Messungen durchgeführt, also insgesamt 10 Werte ermittelt.

Es ergab sich für die Zellkonstante der Pipettenmeßzelle ein Wert von

$$C = (11,155 \pm 0,005) \text{ cm}^{-1}.$$

8.3 MESSBRÜCKE

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einer selbstabgleichenden Meßbrücke (Fa. Wayne-Kerr, Typ B 642) durchgeführt. Das Gerät arbeitet mit einer Meßfrequenz von 1592 Hz und einer Genauigkeit von 0,1 %.

Weitere Einzelheiten über das Arbeitsprinzip der Meßbrücke findet sich bei Brauner /103/.

9 MESSERGEBNISSE UND IHRE AUSWERTUNG

9.1 SYSTEM : $\text{Pu(VI)} - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte nach der Näherungslösung von Bischoff /32/ und der Leitfähigkeitsgleichung von Lee und Wheaton /38, 39/ (s. Kap. 2.4).

Sämtliche Rechnungen wurden an der ZEDAT der FU-Berlin mittels einer CD 835 und am WRB mittels einer CD 175 durchgeführt.

Im vorliegenden Fall liegt die Elektrolytlösung als Mischsystem, bestehend aus $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ in wässriger HNO_3 vor, wobei der eine Elektrolyt unsymmetrisch ist. Dennoch wurde die Fuoss-Onsager-Gleichung, die streng nur für symmetrische Elektrolyte gilt (s. Kap. 2.3), auf dieses System angewendet. Dabei wurde das Substitutionsprinzip von Bischoff /32/ berücksichtigt, das bekanntlich verlangt, daß die interionischen Wechselwirkungen der beiden Elektrolyte, die das System aufbauen, vergleichbar sind. Die daraus erhaltene Näherung führt dann zur Beschreibung auch der Elektrolytmischung nach der Fuoss-Onsager-Gleichung und ermöglicht einen Vergleich der ermittelten Leitfähigkeitsdaten mit denen anderer Aktinide, die im Arbeitskreis nach derselben Methode erhalten worden sind.

Das Plutonium-System wurde so gewählt, daß in der Lösung nur die Ionen PuO_2^{2+} , H^+ und NO_3^- vorliegen, wodurch die Elektrolytmischung wie ein ternäres Elektrolytsystem behandelt werden kann.

Da Pu(VI) -Salze in wässriger Lösung stark der Hydrolyse unterliegen, ist der Zusatz von Säure notwendig, um das Hydrolysegleichgewicht zu Gunsten der freien Plutonyl-Ionen zu verschieben. Die Erniedrigung des pH-Wertes muß jedoch in Grenzen gehalten werden, um sowohl die Bildung

Flußdiagramm zur Ermittlung der
Leitfähigkeitsdaten von Plutonium
in salpetersaurer Lösung

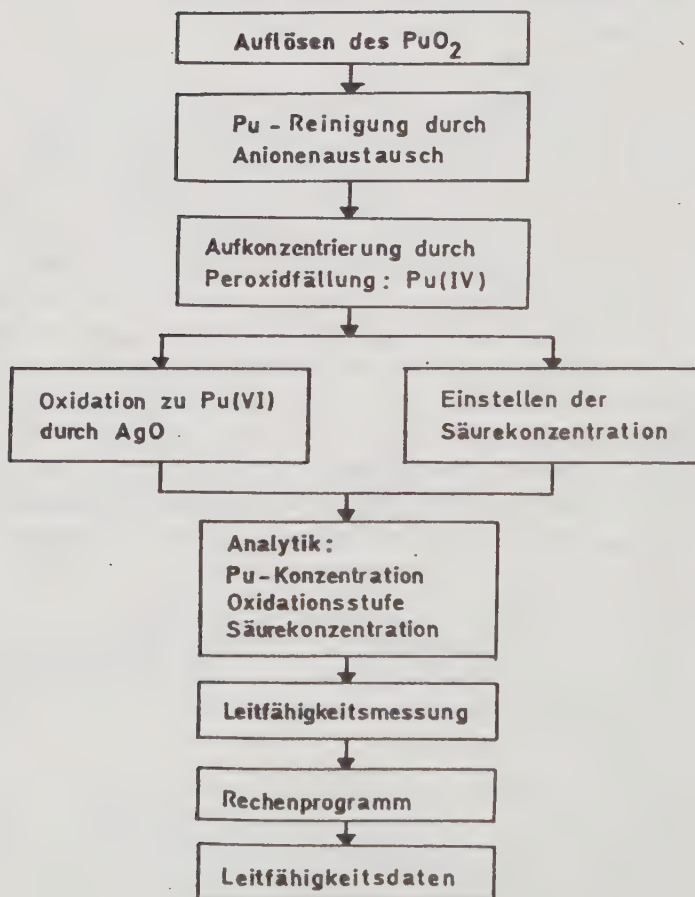


Abb. 4

von Nitrat-Komplexen zu verhindern, als auch die Leitfähigkeit des betreffenden Aktinidelektrolyten nicht durch diejenige der Säure zu verdecken.

Aufgrund dieser Überlegungen erfolgten die Leitfähigkeitsmessungen in den Konzentrationsbereichen von:

$$\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 : 2,6 \cdot 10^{-4} < c/(\text{mol/l}) < 1,4 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{HNO}_3 : 6,8 \cdot 10^{-4} < c/(\text{mol/l}) < 3,6 \cdot 10^{-3}$$

Die zu vermessenden Plutonium-Lösungen wurden durch Verdünnen einer zuvor hergestellten Stammlösung mit Leitfähigkeitswasser erhalten.

Das Flußdiagramm (Abb.4) zeigt die einzelnen Arbeitsschritte.

Die Meßergebnisse sind den Tabellen (6) und (7) zu entnehmen.

9.1.1 NUMERISCHE BESTIMMUNG DER LEITFÄHIGKEITSDATEN DES STANDARDSYSTEMS AUS DEN DATEN DES MISCH- SYSTEMS NACH BISCHOFF

Mit Hilfe des numerischen Auswertverfahrens nach Bischoff wurde aus den gemessenen Wertepaaren c_{ges} und Λ_{ges} des Mischungssystems " $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ " die Standardgrößen des Elektrolyten $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ bestimmt. Die hierzu benötigte Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit der Salpetersäure im Reinsystem wurde der Literatur /104/ entnommen.

Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit im
System Plutonyl(VI)-nitrat / Salpetersäure/Wasser
bei 298.15 K

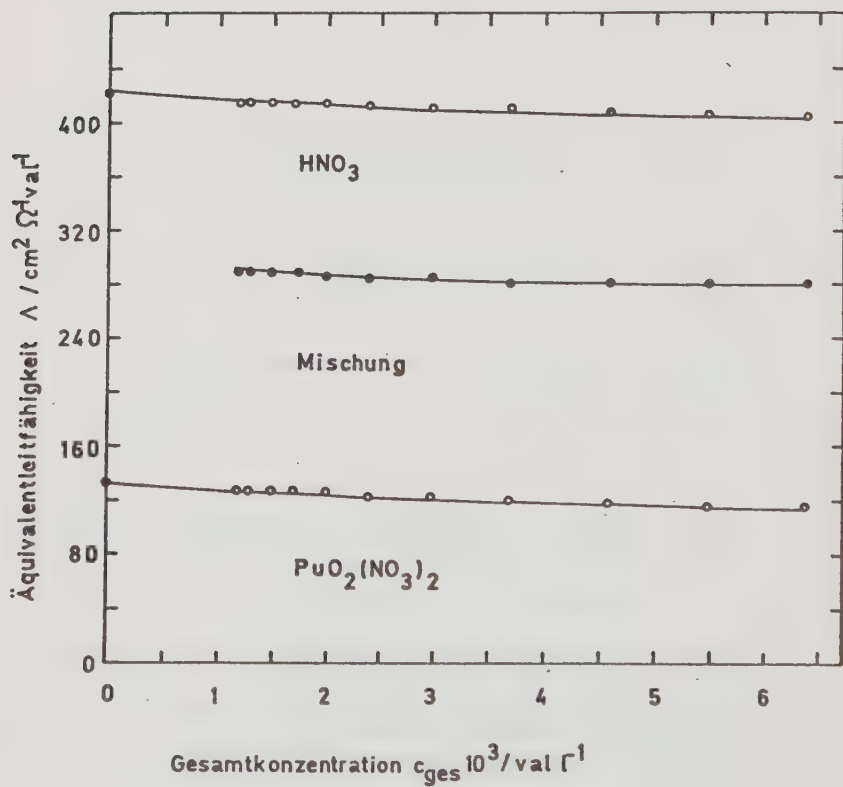


Abb.5

Aus den ermittelten Wertepaaren $c_{\text{ges}} / \Lambda_{\text{ges}}$ und einem abgeschätzten Λ° -Wert wird mit Hilfe der zweiten Näherungslösung für das Mischungssystem (Gl. 2.100) sowie der Gleichung (2.84) auf iterativem Wege eine Äquivalentleitfähigkeit für den Aktinid-Elektrolyten in der Mischung errechnet. Die Umrechnung auf das Standardsystem erfolgt nach der Fuoss-Onsager-Gleichung für assoziierte Elektrolyte (Gl. 2.58) ohne Verwendung des $J_{3/2}$ -Terms.

Im Verlauf der weiteren Rechnung werden die Größen Λ° , K_A und J_1 derart verändert, daß die Summen der Quadrate aller Abweichungen ein Minimum ergibt.

Die Arbeitsweise des Rechenprogramms ist bei Bischoff /32/ beschrieben.

Die Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit der reinen Salpetersäure, der gemessenen Mischung und des Plutonyl(VI)-nitrats im hypothetischen Bewegungssystem "Reines Wasser" von der Gesamtkonzentration.

Eine Zusammenstellung der Einzelergebnisse des Mischungssystems ist in Tabelle (8) gegeben.

Die Daten des Elektrolyten $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ im Standardsystem sind der Tabelle (9) zu entnehmen.

Für das Plutonyl(VI)nitrat im Standardsystem ergibt sich nach der Näherungslösung von Bischoff eine Grenzleitfähigkeit von

$$\Lambda^\circ(0.5\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2) = (130.5 \pm 2.6) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Mit dem aus der Literatur /105/ bekannten Grenzwert der Ionenleitfähigkeit des Nitrations

$$\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) = (71.46 \pm 0.02) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

erhält man unter der Anwendung des Satzes von Kohlrausch

$$\lambda^{\circ}(0.5 \text{ PuO}_2^{2+}) = \Lambda^{\circ}(0.5 \text{ PuO}_2(\text{NO}_3)_2) - \chi(\text{NO}_3^-)$$

für die Einzelionenleitfähigkeit des PuO_2^{2+} -Ions
den Wert /106, 107 /:

$$\lambda^{\circ}(0.5 \text{ PuO}_2^{2+}) = (59 \pm 3) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Daraus ergibt sich die entsprechende Ionenbeweglichkeit
nach Gl. (2.6) zu:

$$u^{\circ}(0.5 \text{ PuO}_2^{2+}) = (6.1 \pm 0.3) 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Für die Grenzüberführungszahl t° errechnet sich nach
Gl. (3.3) der Wert:

$$t^{\circ}(0.5 \text{ PuO}_2^{2+}) = 0.45$$

9.1.2 NUMERISCHE BESTIMMUNG DER LEITFÄHIGKEITSDATEN NACH DER THEORIE VON LEE UND WHEATON

Da bekanntlich die Anwendung der Leitfähigkeitsgleichung der allgemeinen Form von Lee und Wheaton / 38, 39 / auf die Meßdaten die Erfassung von Elektrolyten erlaubt, die sich aus einer Vielzahl von Ionen mit beliebiger Ladungszahl aufbauen, ist es hierdurch möglich, nicht nur die Ionen PuO_2^{2+} , H^+ und NO_3^- in Rechnung zu setzen, sondern auch Hydrolyseprodukte und Nitratkomplexe zu berücksichtigen.

Die numerische Auswertung liefert die Konzentrationsabhängigkeit der Ionenleitfähigkeiten, aus denen sich die Hittdorfschen Überführungszahlen und die Komponentenüberführungszahlen nach Spiro berechnen lassen.

Zur Beschreibung der Elektrolytzusammensetzung wurden im vorliegenden Fall nur die Teilchensorten berücksichtigt, deren Existenz durch analytische Methoden gesichert ist und die aufgrund ihrer ionalen Konzentration und ihres Leitfähigkeitsverhaltens wesentlich zum elektrischen Ladungstransport beitragen.

Die Verwendung aller in dem System vorhandenen Teilchenarten für die Berechnung der Leitfähigkeitsdaten würde zu einem Gleichungssystem mit derart vielen Unbekannten führen, dessen durch Fehlerfortpflanzung resultierender Fehler keine sinnvolle Interpretation der Ergebnisse mehr zuläßt.

Pu(VI) zeigt in verdünnten salpetersauren Lösungen nur eine geringe Tendenz, Nitratkomplexe zu bilden /108/. So konnte Cleveland /109/ mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie zeigen, daß bis zu einer Salpetersäurekonzentration von 4 mol/l lediglich der Mononitratkomplex des Plutonium $\text{PuO}_2\text{NO}_3^+$ vorliegt.

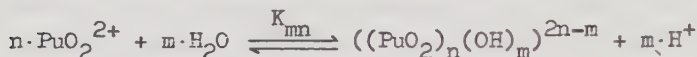
Bei den aus der Literatur /118,109/ bekannten Komplexbildungskonstanten, die für eine quantitative Erfassung der Nitratkomplexe notwendig sind, handelt es sich um keine thermodynamischen Größen, weil die Aktivitätskoeffizienten der Teilchenarten nicht bekannt sind.

Deshalb wird bei ihrer Ermittlung die Ionenstärke durch Zusatz eines nicht an der Komplexbildung teilnehmenden Salzes bzw. einer Säure konstant gehalten. Hiermit wird erreicht, daß die Aktivitätskoeffizienten näherungsweise als konstant angesehen werden können und sich nicht wesentlich mit der Ligandenkonzentration ändern.

Da die Ionenstärke bei diesen Bestimmungen nicht verändert wurde, ist die Möglichkeit einer rechnerischen Extrapolation der Komplexbildungskonstanten auf die Ionenstärke $I=0$ nicht gegeben.

Folglich konnte in der vorliegenden Arbeit letztlich keine exakte quantitative Aussage über die Konzentrationen von Nitratkomplexen gemacht werden. Diese Komplexe wurden daher bei der Rechnung nicht in Betracht gezogen, was unter Berücksichtigung des Konzentrationsbereiches zu vertreten ist.

Für die auftretenden Hydrolyseprodukte kann folgendes Hydrolysegleichgewicht formuliert werden:



Obwohl die Hydrolysekonstanten für die einzelnen Hydrolyseprodukte in der Literatur /110 -117/ stark voneinander abweichen, besteht weitgehende Übereinstimmung darin, daß in einer wäßrigen Plutonyl(VI)nitrat-Lösung bei einem pH-Wert von 3 nur das 1:1-Hydrolyseprodukt in einer nennenswerten ionalen Konzentration vorhanden ist. In weitaus geringerer Konzentration ist der 2:2-Komplex vorhanden. Die Existenz eines 1:2-Produktes wird ebenfalls diskutiert /110/.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit ist somit eine Funktion folgender Variablen:

$$\Lambda = f(\lambda^\circ(\text{PuO}_2^{2+}), \lambda^\circ(\text{PuO}_2\text{OH}^+), K_m, R) \quad (9.1)$$

Die Einzelionenleitfähigkeiten des H^+ - und NO_3^- -Ions sind aus /104, 105/ bekannt und entfallen somit als Variablen.

Um die Anzahl der unbekannten Größen in Gl.(9.1) zu reduzieren, wurde für die erste Berechnung neben dem Plutonyl-Ion ausschließlich das 1:1-Hydrolyseprodukt unter Verwendung der in der Literatur angegebenen Hydrolysekonstanten /110, 114, 117/ berücksichtigt.

Der Abstandsparameter R wurde mit $10 \cdot 10^{-1}$ nm in Rechnung gesetzt.

Zur Verbesserung des Strukturmodells des Elektrolyten wurde anschließend versucht die anderen Ionenarten mit in die Berechnung einzubeziehen, was sich jedoch als nicht durchführbar erwies.

Eine Bestimmung der entsprechenden Hydrolyse- und Komplexbildungskonstanten sowie des Abstandsparmeters R auf iterativem Weg konnte wegen der hierzu erforderlichen hohen Genauigkeit der Teilchenkonzentrationen ebenfalls nicht erfolgen.

Durch diese Maßnahmen vereinfacht sich Gl.(9.1) zu einer Funktion von zwei Teilchenarten:

$$\Lambda = f(\lambda^{\circ}(\text{PuO}_2^{2+}), \lambda^{\circ}(\text{PuO}_2\text{OH}^+)) \quad (9.2)$$

Die ionalen Konzentrationen der einzelnen Ionenarten lassen sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes, der Massenbilanz und der Elektroneutralitätsbedingung bestimmen.

Die Gesamtplutoniumkonzentration der einzelnen Meßlösungen errechnet sich aus der Plutoniumkonzentration der Stammlösung unter Berücksichtigung der entsprechenden Verdünnungsschritte.

Bei der Berechnung der im Gleichgewicht vorliegenden Säurekonzentration $c(\text{H}^+)$ ist zu beachten, daß sich diese aus dem Anteil an zugesetzter Säure c_s und der durch Hydrolyse zusätzlich erzeugten Säure $c(\bar{\text{H}}^+)$ zusammensetzt:

$$c(\text{H}^+) = c_s + c(\bar{\text{H}}^+)$$

Wird die Säure in der Stammlösung derart bestimmt, daß weder Hydrolyseprodukte vorhanden sind noch erzeugt werden, wird $c(\text{H}^+)$ -Stammlösung gleich c_s , wodurch die Menge an zugesetzter Säure in den einzelnen Verdünnungsstufen direkt aus der ermittelten analytischen Säurekonzentration der Stammlösung zugänglich ist.

Die ionalen Konzentrationen der einzelnen Teilchenarten wurden für die Systeme

- PuO_2^{2+} , PuO_2OH^+ , H^+ , NO_3^-
- PuO_2^{2+} , PuO_2OH^+ , $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, H^+ , NO_3^-
- PuO_2^{2+} , $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, H^+ , NO_3^-

unter Benutzung eines programmierbaren Taschenrechners ermittelt.

Es zeigte sich, daß in den hier betrachteten Konzentrationsbereichen neben den Ionen PuO_2^{2+} , H^+ und NO_3^- lediglich noch das 1:1-Hydrolyseprodukt in nennenswerter Konzentration am Aufbau des Elektrolyten beteiligt ist.

Die verwendeten Bestimmungsgleichungen sind in den Tabellen (25) bis (28) aufgezeigt.

Aus den gemessenen (κ , c)-Wertepaaren wird mit Hilfe der Gln. (2.102) und (2.12) sowie unter Vorgabe von Schätzwerten für die Einzelionenleitfähigkeiten, die Konzentrationsabhängigkeit der Ionenleitfähigkeiten berechnet und die Einzelionenleitfähigkeiten auf iterativem Wege ermittelt.

Die folgende Übersicht zeigt die Grenzleitfähigkeiten von PuO_2^{2+} und PuO_2OH^+ , bei Verwendung unterschiedlicher Hydrolysekonstanten:

System	λ°	K_{11}	mittl. Fehler der Einzelmessung
PuO_2^{2+} PuO_2OH^+	$59,1 \pm 0,3^\circ$ $43 \pm 8^\circ$	$2,51 \cdot 10^{-6} / 117 /$	0,318
PuO_2^{2+} PuO_2OH^+	$57,9 \pm 0,6^\circ$ $44 \pm 3^\circ$	$7,94 \cdot 10^{-6} / 110 /$	0,226

($^\circ$): mittlerer Fehler des ausgleichenden Wertes

Die beste Anpassung der Meßwerte durch die errechnete Funktion ist im Elektrolytsystem



unter Verwendung der Hydrolysekonstanten /110/

$$\lg K_{11} = - 5,1 \pm 0,3$$

gegeben, was sich im mittleren Fehler der Einzelmessung ausdrückt.

Eine Variation des Abstandsparameters $R=10 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$ um $\pm 3 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$ brachte keine Veränderung der Einzelionenleitfähigkeiten.

Abbildung (6) zeigt den Gang der Ionenleitfähigkeiten der verschiedenen Elektrolytspezies in Abhängigkeit von der Ionenstärke.

Die aus der Konzentrationsabhängigkeit der Ionenleitfähigkeiten berechneten Hittdorfschen Überföhrungszahlen und die Komponentenüberföhrungszahlen nach Spiro zeigt Abbildung (7).

Eine Zusammenstellung der Einzelergebnisse ist in den Tabellen (10) bis (12) gegeben.

Das Einbeziehen weiterer Ionensorten in die Berechnung zur Verbesserung des Strukturmodells des Elektrolyten führt zu keiner Anpassung der errechneten Funktion an die Meßwerte.

Für das Plutonyl(VI)nitrat-Standardsystem wurden nach der Leitfähigkeitstheorie von Lee und Wheaton die folgenden Transportdaten ermittelt:

$$\lambda^{\circ}(\text{0.5 PuO}_2^{2+}) = 58 \pm 1 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda^{\circ}(\text{PuO}_2\text{OH}^+) = 44 \pm 3 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$u^*(0.5 \text{ PuO}_2^{2+}) = (6.0 \pm 0.1) 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$u^*(\text{PuO}_2\text{OH}^+) = (4.5 \pm 0.4) 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die Grenzüberföhrungszahlen t^0 errechnen sich nach Gl.(3.3) zu:

$$t^*(0.5 \text{ PuO}_2^{2+}) = 0.45$$

$$t^*(\text{PuO}_2\text{OH}^+) = 0.38$$

Mit Hilfe der Beziehung von Kernst /119 /

$$D_j^0 = RT \lambda_j^0 / (F^2 |z_j|)$$

ist der Grenzwert des ionalen Diffusionskoeffizienten D_j^0 direkt aus Leitfähigkeitsmessungen zugänglich.

Mit den o.g. Einzelionenleitfähigkeiten ergibt sich danach für das Plutonyl(VI)-Ion ein Wert von

$$D^*(0.5 \text{ PuO}_2^{2+}) = (7.7 \pm 0.1) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

bzw. für das 1:1-Hydrolyseprodukt

$$D^*(\text{PuO}_2\text{OH}^+) = (12 \pm 0.1) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Abhängigkeit der Ionenleitfähigkeit λ von der Ionenstärke I bei 298.15 K im System Pu(VI) / Salpetersäure / Wasser

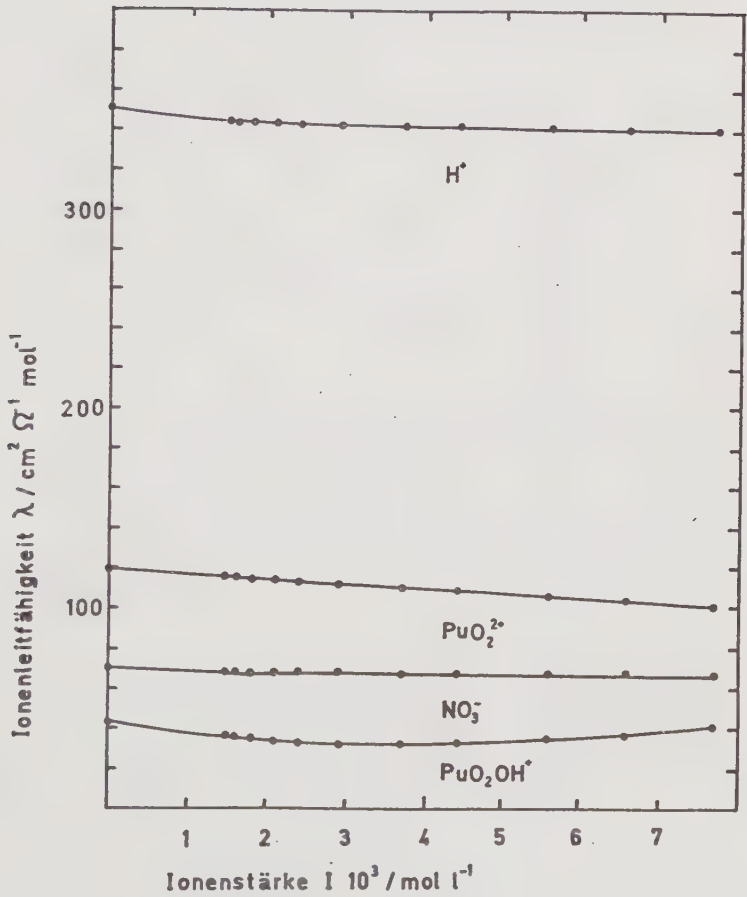


Abb. 6

Abhängigkeit der Überföhrungszahl t von der
Ionenstärke I bei 298.15K im System
Pu(VI) / Salpetersäure / Wasser

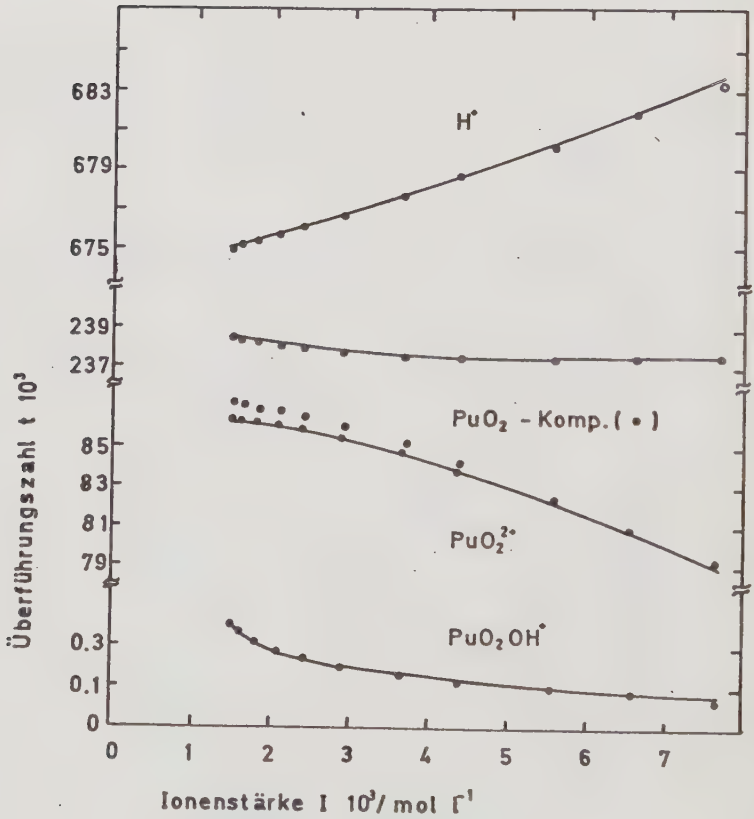


Abb. 7

9.2 SYSTEM : $\text{Np(VI)} - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Die Leitfähigkeiten des Np(VI) in dem betreffenden System wurden im Gesamtkonzentrationsbereich

$$2,8 \cdot 10^{-3} < c_{\text{ges}} / (\text{val/l}) < 1,3 \cdot 10^{-2}$$

gemessen.

Der Konzentrationsbereich des $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2$ und der HNO_3 waren dabei wie folgt gegeben:

$$\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 : 1 \cdot 10^{-3} < c / (\text{mol/l}) < 4,8 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{HNO}_3 : 0,6 \cdot 10^{-3} < c / (\text{mol/l}) < 2,9 \cdot 10^{-3}$$

Zur Herstellung der jeweiligen Neptunium-Lösungen wurde eine zuvor hergestellte Stammlösung mit Leitfähigkeitswasser verdünnt.

Die einzelnen Arbeitsschritte zeigt das Flußdiagramm (Abb.8). Die Meßergebnisse können den Tabellen (13) und (14) entnommen werden.

Die Konzentrationsberechnung der einzelnen Ionenarten des vorliegenden Elektrolytgemisches ergibt, daß neben den NpO_2^{2+} -, H^+ - und NO_3^- -Ionen das 1:1-Hydrolyseprodukt ebenfalls in merklicher Konzentration vorhanden ist.

In dem zu behandelnden pH-Bereich hat das NpO_2OH^+ -Ion, unter Berücksichtigung der Hydrolysekonstanten von Ahlhard /110/ ($\lg K_{11} = -4,9 \pm 0,5$), einen Anteil von maximal 2 % an der Neptunium-Gesamtkonzentration.

Die ionalen Teilchenkonzentrationen errechnen sich nach den Gleichungen, die explizit in Tab. (29) angeführt sind.

Flußdiagramm zur Ermittlung
der Leitfähigkeitsdaten von Np(VI)
in salpetersaurer Lösung

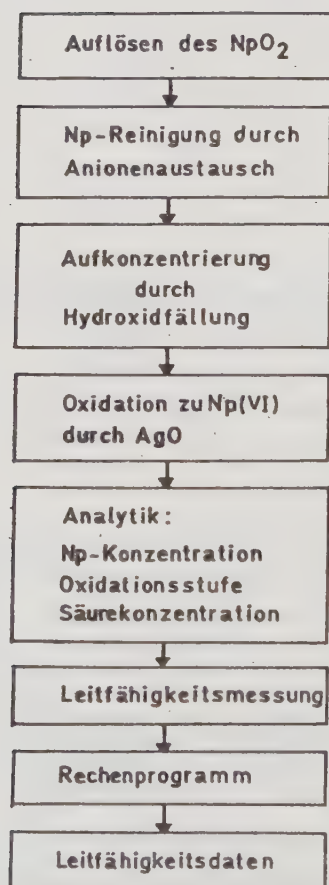


Abb. 8

Die Auswertung der Meßdaten erfolgte nach der Näherungslösung von Bischoff analog dem Pu(VI)-System.

Diese Methode erlaubt nur die Behandlung solcher Systeme die aus drei Ionenarten aufgebaut sind, so daß das Hydrolyseprodukt hierbei vernachlässigt werden mußte.

Diese Näherung führt jedoch zu keiner wesentlichen Änderung der Einzelionenleitfähigkeit des Neptunyl(VI)-Ions, weil der Anteil des Hydrolyseproduktes an der Neptunium-Gesamtkonzentration verhältnismäßig gering ist und die durch Hydrolyse entstehenden Wasserstoffionen mit ihrer hohen Einzelionenleitfähigkeit bei der Rechnung berücksichtigt werden konnte.

Die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit der reinen Salpetersäure, der gemessenen Mischung und des Neptunyl(VI)-nitrats im hypothetischen Bewegungssystem "Reines Wasser" von der Gesamtkonzentration ist in Abb.(9) dargestellt.

Eine Zusammenstellung der Einzelergebnisse des Mischungssystems ist in Tab.(15) gegeben.

Die Daten des Elektrolyten $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2$ im Standardsystem sind der Tab.(16) zu entnehmen.

Für das Neptunyl(VI)nitrat im Standardsystem ergibt sich nach der Näherungslösung von Bischoff eine Grenzleitfähigkeit von:

$$\Lambda^\circ(0,5\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2) = (131,8 \pm 2,6) \text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Mit dem aus der Literatur /105/ bekannten Grenzwert der Ionenleitfähigkeit des Nitrations

$$\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) = (71,46 \pm 0,02) \text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$$

erhält man unter Anwendung des Satzes von Kohlrausch

$$\lambda^{\circ}(0,5 \text{ NpO}_2^{2+}) = \lambda^{\circ}(0,5 \text{ NpO}_2(\text{NO}_3)_2) - \lambda^{\circ}(\text{NO}_3^-)$$

für die Einzelionenleitfähigkeit des NpO_2^{2+} -Ions den Wert:

$$\lambda^{\circ}(0,5 \text{ NpO}_2^{2+}) = (60 \pm 3) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Die Beweglichkeit ergibt sich nach Gl.(2.6) zu:

$$u^{\circ}(0,5 \text{ NpO}_2^{2+}) = (6,2 \pm 0,3) 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Für die Grenzüberführungszahl t° errechnet sich nach Gl. (3.3) der Wert:

$$t^{\circ}(0,5 \text{ NpO}_2^{2+}) = 0,46$$

Mit der Beziehung von Nernst /119/ (Gl. 9.3) ergibt sich mit der Einzelionenleitfähigkeit des Neptunyl(VI)-Ions der Grenzwert des ionalen Diffusionskoeffizienten zu

$$D^{\circ}(0,5 \text{ NpO}_2^{2+}) = (8,0 \pm 0,1) 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Die Anwendung der Leitfähigkeitsgleichung der vollständigen Form von Lee und Wheaton und die damit verbundene Möglichkeit der besseren Beschreibung des Strukturmodells des Elektrolyten führt zu keiner Anpassung der Meßdaten an die errechnete Funktion.

Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit im
System Neptunyl(VI)-nitrat/Salpetersäure/Wasser
bei 298.15 K

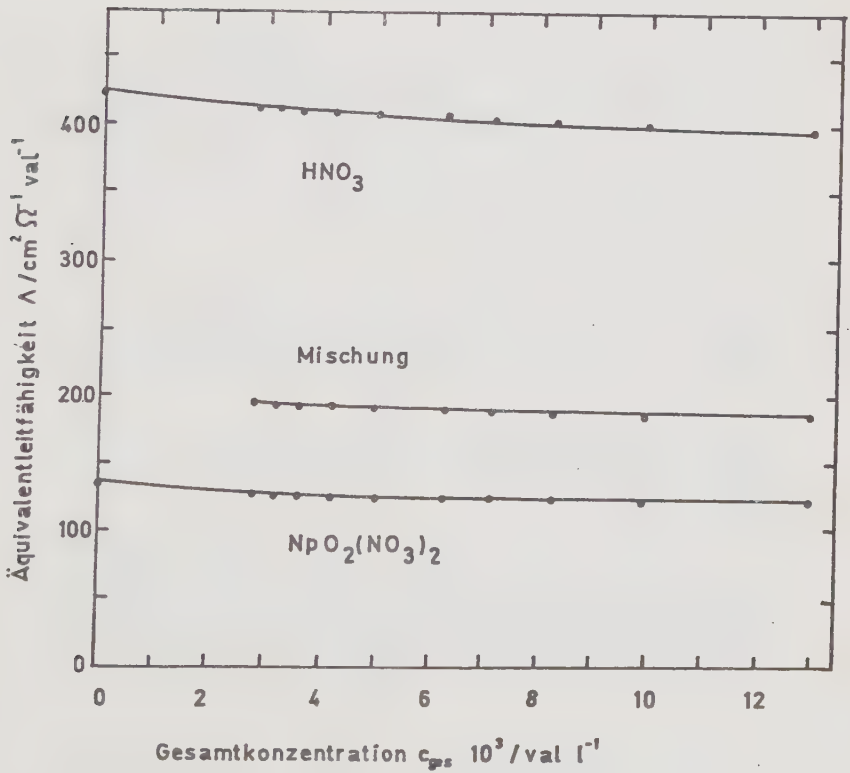


Abb. 9

Die Unkenntnis der Nitratkomplexbildungskonstanten bei der Ionenstärke Null sowie die Streuung der aus der Literatur /110, 111, 117/ bekannten Hydrolysekonstanten, die zudem mit einem großen Fehler behaftet sind, lassen eine hinreichende Beschreibung der Teilchenzusammensetzung des Elektrolyten nicht zu.

Neben dem 1:1-Hydrolyseprodukt " NpO_2OH^+ " wird auch die Existenz des 2:2-Komplexes " $(\text{NpO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ " in dem vorliegenden pH-Bereich diskutiert.

Die Vielzahl der den Elektrolyten aufbauenden Teilchenarten führte bei der Berechnung der Leitfähigkeitsdaten zu einem Gleichungssystem mit derart vielen Unbekannten, daß bei ungenügender Kenntnis der Elektrolytzusammensetzung und der Teilchenkonzentrationen der durch Fehlerfortpflanzung resultierende Fehler keine Interpretation der Ergebnisse zuließ.

Hinzu kommt, daß Lee und Wheaton /120/ für ihre Leitfähigkeitsgleichung einen empirisch ermittelten Grenzwert des Produktes $\bar{\alpha} \cdot R$ angeben, der für 2:1-Elektrolyte bei $\bar{\alpha} \cdot R < 0,1$ liegt.

Im vorliegenden Neptunium-System ist $\bar{\alpha} \cdot R \approx 0,5$, wenn für den Abstandsparameter ein Wert von $10 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$ gesetzt wird.

Hieraus ergibt sich, daß ein stärkeres Zurückdrängen der Hydrolyse durch weiteres Ansäuern der Neptunium-Lösung und damit eine Verringerung der den Elektrolyten aufbauenden Teilchenarten nicht möglich ist.

9.3 SYSTEM : Pu(IV) - HNO₃ - H₂O

Die Messung der Leitfähigkeit von Pu(IV) in wässriger Salpetersäure erfolgte in den Konzentrationsbereichen

$$\text{Pu(IV)} : 1 \cdot 10^{-2} < c/(\text{mol/l}) < 1,3 \cdot 10^{-1}$$

$$\text{HNO}_3 : 1 \leq c/(\text{mol/l}) \leq 13$$

Die zu vermessenden Pu(IV)-Lösungen wurden durch Verdünnen einer zuvor hergestellten Stammlösung mit Salpetersäure erhalten. Die einzelnen Arbeitsschritte können dem Flußdiagramm (Abb. 4) entnommen werden.

Die Meßergebnisse sind in den Tabellen (17) bis (24) enthalten.

In den Abbildungen (10) und (11) sind die Leitfähigkeiten der Pu(IV)-HNO₃-Lösungen in Abhängigkeit zur molaren Pu(IV)-Konzentration aufgetragen, wobei als Parameter die HNO₃-Konzentration fungiert.

Diese Kurven zeigen in erster Näherung einen linearen Verlauf. Die Steigung der jeweiligen Geraden ist ein Maß für den Pu(IV)-Einfluß auf die Leitfähigkeit der reinen Säure.

Trägt man die Anstiege der Geraden aus Abbildung (10) und (11) als Funktion der Salpetersäurekonzentration auf (Abb. 12), so ergibt sich ein Kurvenverlauf mit einem Maximum.

Die Abbildung (13) zeigt die Leitfähigkeiten der betreffenden Lösungen als Funktion der HNO₃-Konzentration, wobei der Parameter die molare Pu(IV)-Konzentration ist.

Die Leitfähigkeit κ der reinen Salpetersäure in Abhängigkeit von der HNO₃-Konzentration ist in Abbildung (14) gegeben.

In Abbildung (15) sind die Äquivalentleitfähigkeiten des Gesamtsystems als Funktion der gesamten Äquivalentkonzentration aufgetragen. Die gestrichelten Kurven verbinden Punkte gleicher Pu(IV)-Konzentration und die durchgezogenen Kurven Punkte gleicher HNO_3 -Konzentration.

Der funktionelle Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Pu(IV)-Konzentration bei konstantem pH-Wert ist in der folgenden Übersicht gegeben.

$\frac{c(\text{HNO}_3)}{\text{mol/l}}$	$\kappa / (\text{cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1})$
1	0,32 - 0,08 c (Pu)
2	0,55 - 0,17 c (Pu)
3	0,69 - 0,33 c (Pu)
4	0,77 - 0,43 c (Pu)
5	0,81 - 0,48 c (Pu)
6	0,82 - 0,48 c (Pu)
7	0,81 - 0,43 c (Pu)
8	0,78 - 0,40 c (Pu)
9	0,75 - 0,28 c (Pu)
11	0,67 - 0,21 c (Pu)
13	0,59 - 0,18 c (Pu)

Leitfähigkeit κ von Plutonium(IV) in
Salpetersäure bei 298.15 K

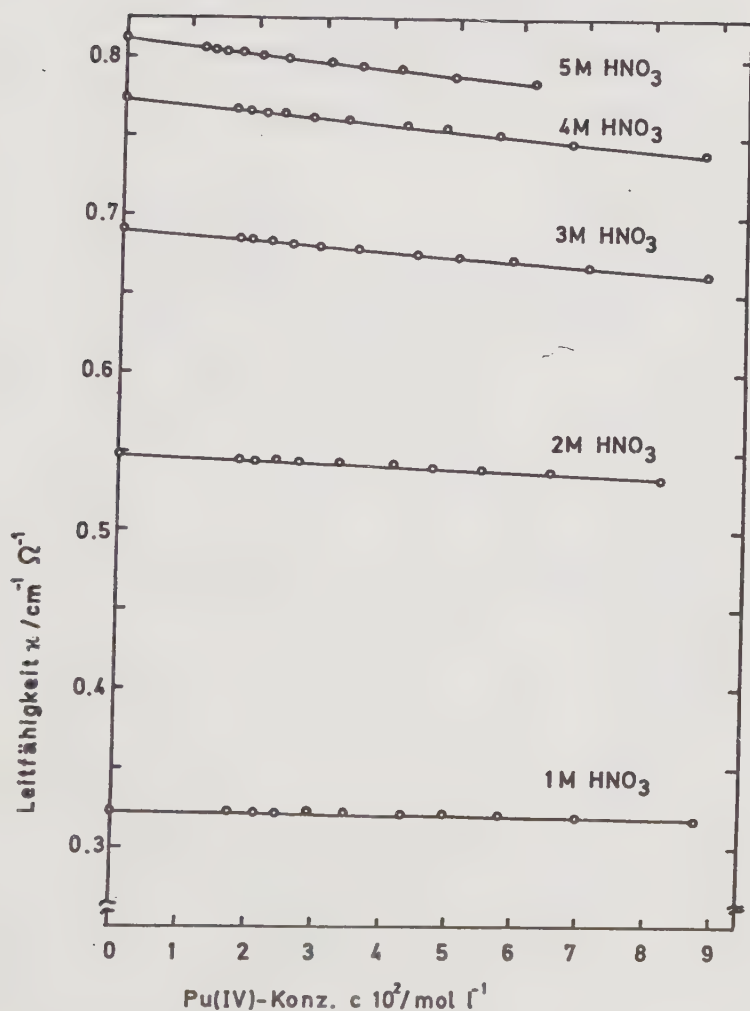


Abb. 10

Leitfähigkeit κ von Plutonim(IV)
in Salpetersäure bei 298.15 K

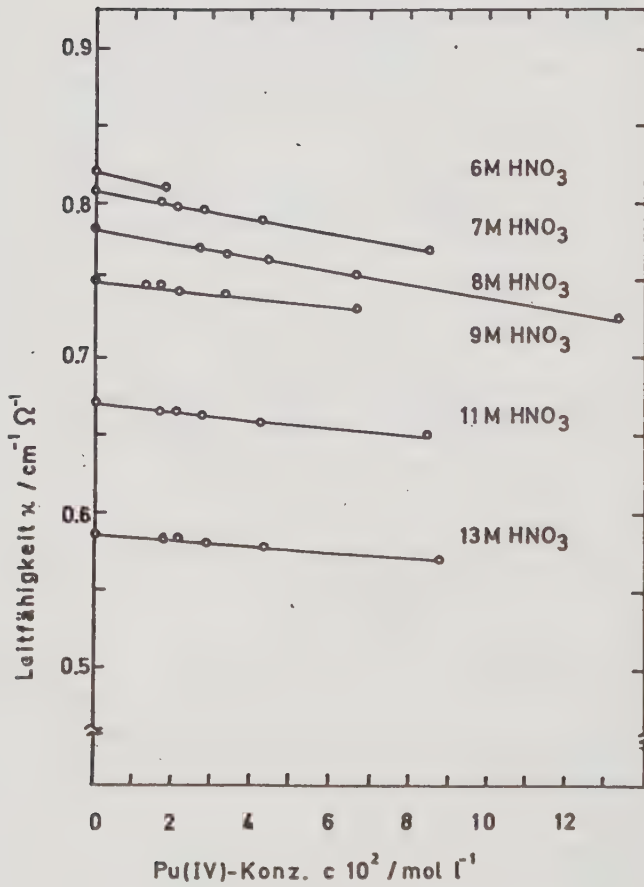


Abb. 11

Einfluß von Pu(IV) auf die Leitfähigkeit der
reinen HNO_3 als Funktion der HNO_3 -
Konzentration

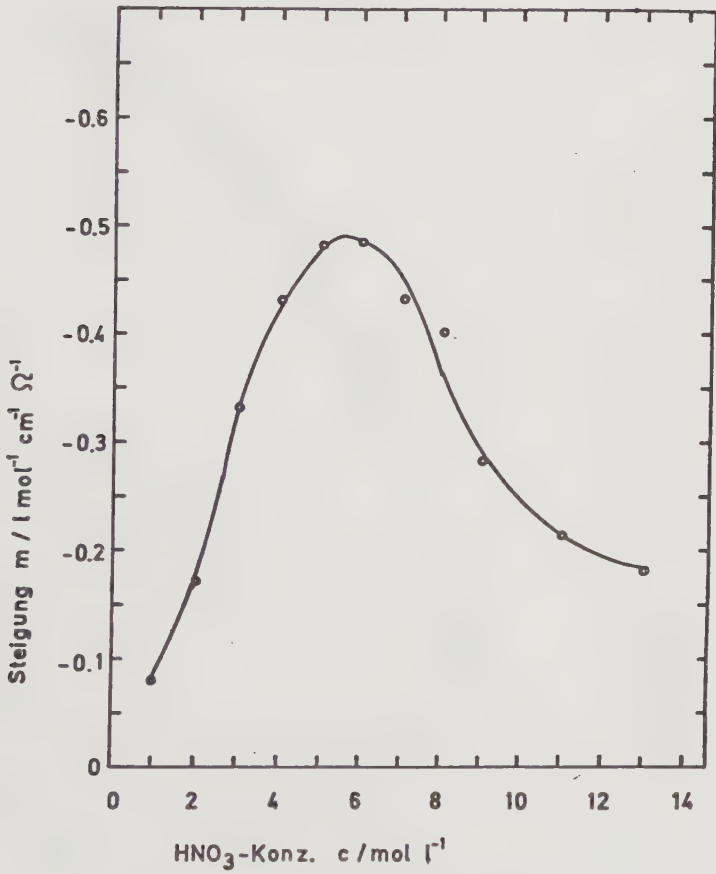


Abb. 12

Leitfähigkeit κ von Plutonium(IV)
in Salpetersäure bei 298,15 K

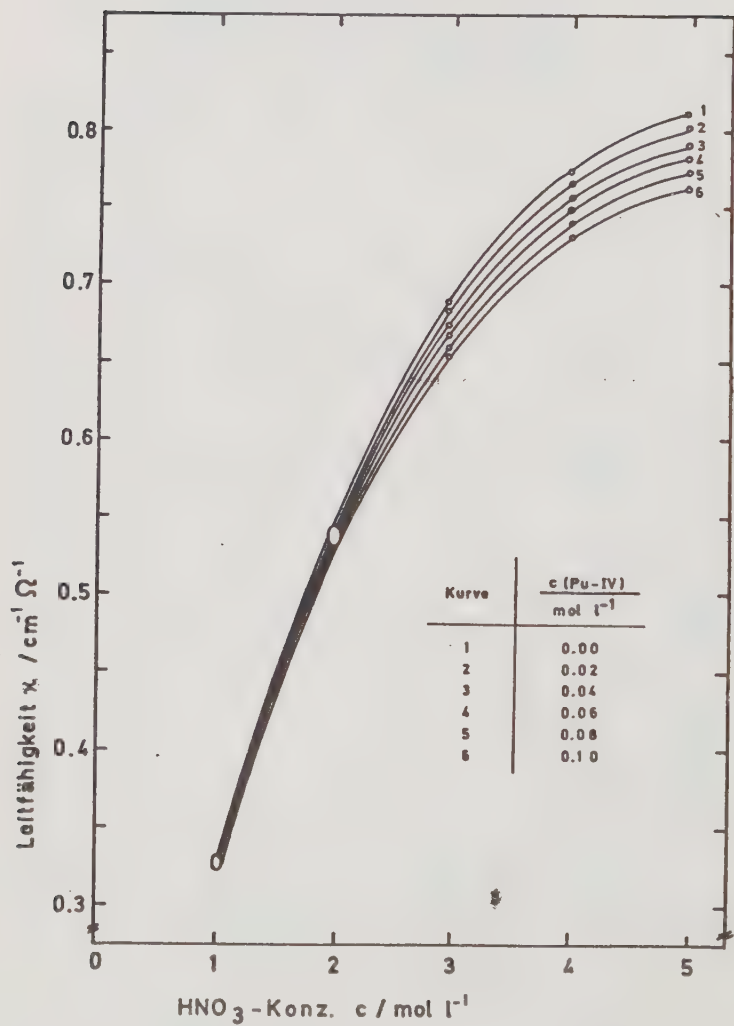


Abb. 13

Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit κ
von Salpetersäure bei 298.15 K

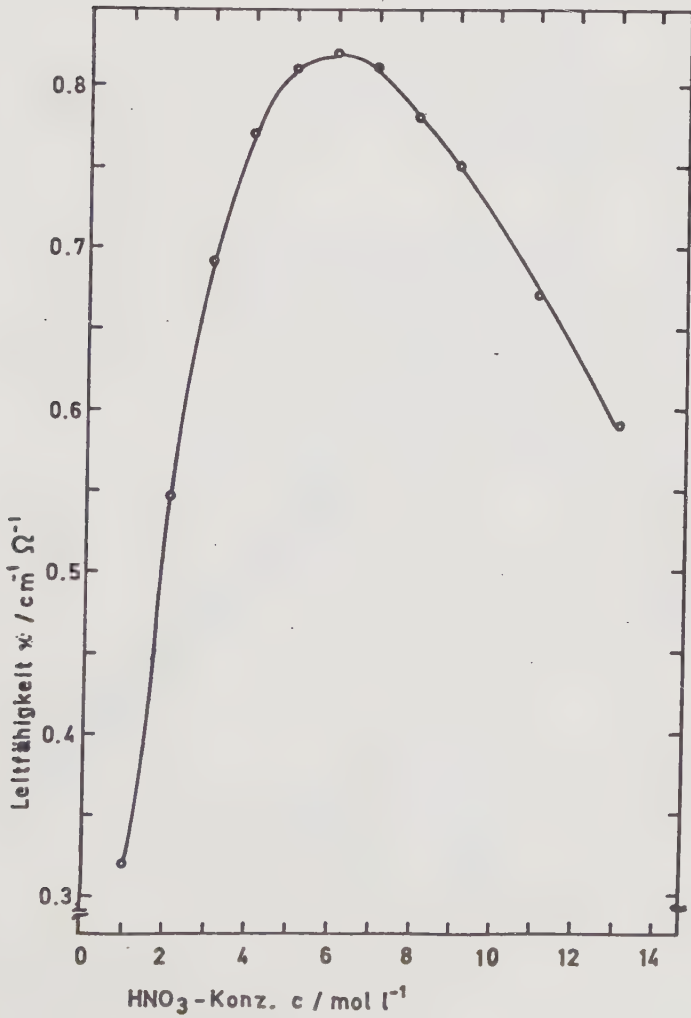


Abb. 14

Gesamt-Äquivalentleitfähigkeit Λ_{ges} im System
 $\text{Pu(IV)} / \text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ als Funktion der
 Gesamt-Äquivalentkonzentration c_{ges}
 bei 298.15 K

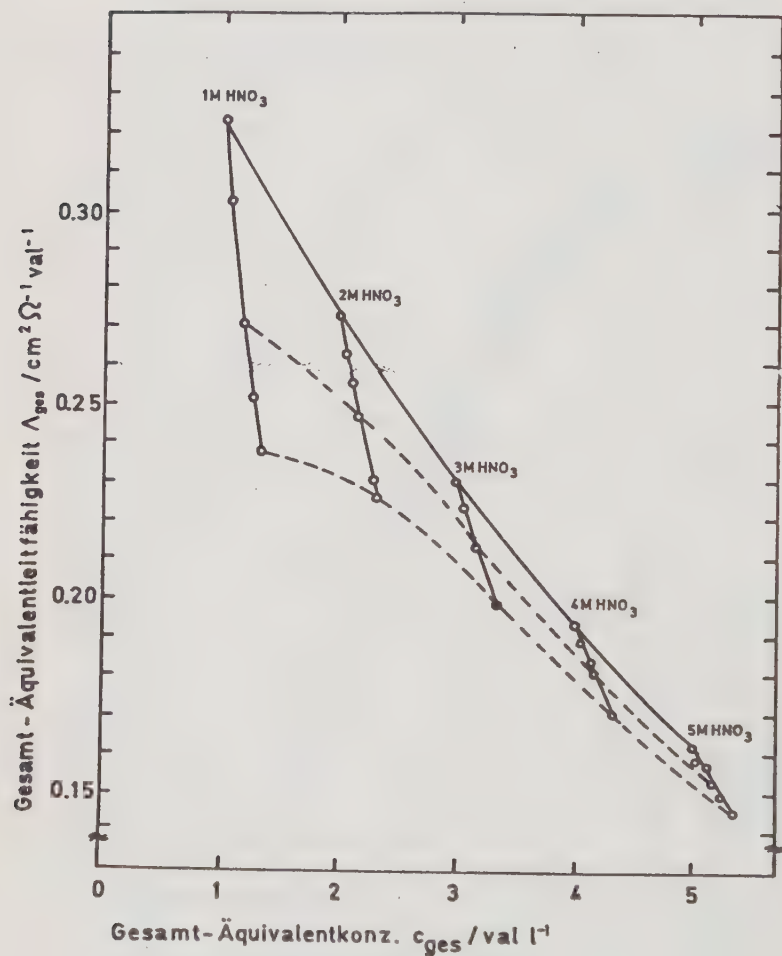


Abb. 15

9.4 FEHLERBETRACHTUNG

Der Fehler der Stammlösungen sind durch die analytischen Konzentrationsbestimmungen gegeben.

Sie betragen:

$$\Delta_{\text{rel}} c \text{ (Pu-Stammlsg.)} = 1 \%$$
$$\Delta_{\text{rel}} c \text{ (Np-Stammlsg.)} = 1,5\%$$
$$\Delta_{\text{rel}} c \text{ (H-Stammlsg.)} = 3 \%$$

Zur Herstellung der Meßlösungen wurde ein Aliquot der Stammlösung mittels einer Eppendorf-Pipette entnommen und mit Wasser verdünnt. Die Wasserzugabe erfolgte mit einer Kolbenbürette.

Die Konzentrationen, die durch Verdünnen der Stammlösung hergestellt wurden, sind daher zusätzlich zum Konzentrationsfehler der Stammlösung mit dem Fehler behaftet, der durch das Volumen der Pipette und der Kolbenbürette gegeben ist.

Somit folgt für den relativen Fehler dieser Lösungen:

$$\Delta_{\text{rel}} c = \pm \sqrt{(\Delta V_{\text{Ep}})_{\text{rel}}^2 + (\Delta c_{\text{St}})_{\text{rel}}^2 + (\Delta V_{\text{Kb}})_{\text{rel}}^2}$$

wobei V_{Ep} : Volumenfehler der Eppendorf-Pipette
 c_{St} : Konzentrationsfehler der Stammlösung
 V_{Kb} : Volumenfehler der Kolbenbürette

Mit den o.a. Werten für die relativen Fehler der Konzentrationen in der Stammlösung und

$$\Delta_{\text{rel}} V_{\text{Ep}} = 0,6 \%$$

$$\Delta_{\text{rel}} V_{\text{Kb}} = 0,03\%$$

ergibt sich für die Konzentrationen der Verdünnungsreihe ein Fehler von:

$$\Delta_{\text{rel}} c(\text{Pu-Lsg.}) = 1,2 \%$$

$$\Delta_{\text{rel}} c(\text{Np-Lsg.}) = 1,6 \%$$

$$\Delta_{\text{rel}} c(\text{H-Lsg.}) = 3,1 \%$$

Wegen der hohen Genauigkeit der Kolbenbürette ist der Fehler, der durch die Verdünnungsreihe entsteht, zu vernachlässigen.

Für die $\Delta \Lambda^\circ$ -Werte ergibt sich bei der Berechnung nach Bischoff ein mittlerer Fehler des ausgeglichenen Wertes von

$$\Delta \Lambda^\circ = \pm 2 \%$$

Bei der Berechnung nach der Leitfähigkeitsgleichung von Lee und Wheaton folgt für die mittleren Fehler der ausgeglichenen Werte:

$$\Delta \lambda^\circ(0.5 \text{ PuO}_2^{2+}) = \pm 1 \%$$

$$\Delta \lambda^\circ(\text{PuO}_2\text{OH}^+) = \pm 7 \%$$

10 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die folgende Übersicht zeigt eine Gegenüberstellung der nach dem Näherungsverfahren von Bischoff und der Leitfähigkeitsgleichung von Lee und Wheaton ermittelten Ergebnisse sowie den Vergleich dieser Werte mit den entsprechenden Werten anderer Aktinidionen.

Ionenart	$\frac{\lambda^\circ \text{ (Bischoff)}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}}$	$\frac{\lambda^\circ \text{ (Lee, Wheaton)}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}}$
NpO_2^+	$51 \pm 1 / 89 /$	$54 \pm 2 / 125 /$
UO_2^{2+}	$57 \pm 1 / 32 /$	$43 \pm 2 / 121 /$
UO_2OH^+	-	$52 \pm 4 / 121 /$
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	-	$56 \pm 2 / 121 /$
NpO_2^{2+}	60 ± 3	-
PuO_2^{2+}	$59 \pm 3 / 106 /$	58 ± 1
PuO_2OH^+	-	44 ± 3
Th^{4+}	$69 \pm 1 / 122 /$ $68 \pm 1 / 122 /$	- -
U^{4+}	$68 \pm 1 / 123 /$	-

Die Übersicht zeigt die Grenzwerte der Ionenleitfähigkeiten von Aktinidionen im Standardsystem "Wasser" bei einer Temperatur von 298,15 K.

Die nach der Näherungsmethode von Bischoff ermittelten Werte der Einzelionenleitfähigkeiten für das Plutonyl(VI)- und Neptunyl(VI)-Ion sind, unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen, gleich dem λ° -Wert des Uranyl(VI)-Ions.

Für das Neptunyl(V)-Kation wird - verglichen mit Uranyl(VI)-, Neptunyl(VI)- und Plutonyl(VI)-Ionen - ein kleinerer λ° -Wert gefunden, was auf die Einwertigkeit des Neptunyl(V)-Ions zurückzuführen ist.

Die betreffenden λ° -Werte für die Thorium(IV)- und Uran(IV)-Ionen entsprechen einander und sind aufgrund ihrer Vierwertigkeit die größten in der hier betrachteten Reihe der Aktinidionen.

Mit höherer Ladung der Ionen nimmt ihre Beweglichkeit bekanntlich zu; dieser Effekt wird jedoch durch die größere Ladungsdichte und der damit verbundenen stärkeren Solvation wieder verringert.

Hierdurch kommt es, daß zwischen der Wertigkeit der Ionen und deren Einzelionenleitfähigkeit keine direkte Proportionalität besteht.

Wie dieser Vergleich zeigt, fügen sich die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Transportdaten des PuO_2^{2+} - und NpO_2^{2+} -Ions gut in die Systematik der Ergebnisse anderer Aktiniden ein, die ebenfalls nach der Methode von Bischoff aus Transportuntersuchungen ermittelt worden sind.

Zusätzlich sind die Meßdaten des Pu(VI)-Systems mittels der Leitfähigkeitsgleichung von Lee und Wheaton ausgewertet worden. Der hierbei erhaltene λ° -Wert für das Plutonyl(VI)-Ion ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich der nach der Näherungslösung von Bischoff ermittelten Einzelionenleitfähigkeit.

Die Berücksichtigung des 1:1-Hydrolyseproduktes bei der Elektrolytzusammensetzung führt lediglich zu einer geringfügigen Verkleinerung des nach Bischoff ermittelten λ° -Wertes des PuO_2^{2+} -Ions, weil der Anteil des PuO_2OH^+ -Ions an der Plutonium-Gesamtkonzentration in diesem Fall nur maximal 1 % beträgt.

Der λ° -Wert des PuO_2OH^+ -Ions ist kleiner als der entsprechende Wert für das PuO_2^{2+} -Ion, was auf die Einwertigkeit des Ions zurückzuführen ist.

Aus der nach Lee und Wheaton ermittelten Konzentrationsabhängigkeit der Ionenleitfähigkeiten wurden sowohl die entsprechenden ionalen Überföhrungszahlen als auch die Komponentenüberföhrungszahlen des Plutonium berechnet.

Der in Abbildung (7) gezeigte Gang der Überföhrungszahlen in Abhängigkeit von der Ionenstärke zeigt naturgemäß eine Abweichung der Werte der PuO_2 -Komponente von denjenigen des PuO_2^{2+} -Ions, wo der Einfluß des 1:1-Hydrolyseproduktes in Erscheinung tritt.

Ein Vergleich der nach den o.a. Methoden berechneten Einzelionenleitfähigkeiten führt bei dem Plutonyl(VI)- und Neptunyl(V)-Ion innerhalb der Fehlergrenzen zu einer guten Übereinstimmung.

Dagegen ergeben sich beim Uranyl-System signifikante Unterschiede im λ° -Wert des UO_2^{2+} -Ions. Bemerkenswert ist auch, daß die Einzelionenleitfähigkeiten der Hydrolyseprodukte größer sind, als diejenige des Uranyl-Ions.

Eine mögliche Erklärung dieses Sachverhaltes besteht in der unterschiedlichen Behandlung der vermessenden Aktinid-Lösungen.

Mit Ausnahme des nach Lee und Wheaton berechneten Uranyl-Systems wurden alle anderen in der Übersicht auf Seite 135 aufgeführten Systeme durch Auflösen einer entsprechenden Aktinid-Verbindung in Säure hergestellt, wodurch die Hydrolyse der Ionen nahezu vollständig zurückgedrängt bzw. die Bildung höherer Hydrolyseprodukte verhindert werden konnte.

Die Uran(VI)-Lösungen, deren Meßdaten nach Lee und Wheaton ausgewertet wurden, sind dagegen durch Auflösen des Uransalzes in Wasser hergestellt worden. Hierdurch tritt eine starke Hydrolyse des Uran ein, die zur Bildung einer Vielzahl höherer und mehrkerniger Hydrolyse-Komplexe führt. Durch die bei der Hydrolyse gebildeten Protonen erniedrigt sich zwar ebenfalls der pH-Wert, es bleibt jedoch zu fragen, ob - bei der gleichen Säurekonzentration - die dann vorliegenden Hydrolyseprodukte identisch mit denen sind, die durch Auflösen der Aktinid-Verbindungen in Säure entstehen.

Die Auswertung der Meßdaten im System $\text{Pu(IV)} - \text{HNO}_3$ zeigt bei konstantem pH-Wert einen linearen Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Pu(IV) -Konzentration. Auffallend ist die Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Salzkonzentration.

Um diesen Sachverhalt zu klären, wurden die Anstiege der Geraden als Maß für den Pu(IV) -Einfluß auf die Leitfähigkeit der reinen Säure als Funktion der Salpetersäurekonzentration aufgetragen. Der Kurvenverlauf ergibt ein Maximum, das sich näherungsweise qualitativ durch das Dissoziationsvermögen der Salpetersäure und das Komplexbildungsverhalten von Pu(IV) deuten läßt:

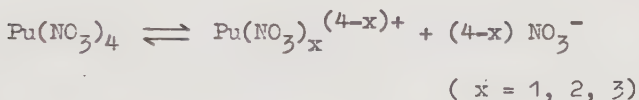
Den Hauptanteil an der Leitfähigkeit des Systems haben die Wasserstoffionen, was bedingt ist durch ihre große Einzelionenleitfähigkeit und ihrem hohen Anteil an der Elektrolytzusammensetzung. Eine Verringerung der Leitfähigkeit gegenüber derjenigen der reinen Säure durch Pu(IV) -Zusatz muß danach mit einer Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration verbunden sein.

Die Leitfähigkeit der reinen Säure durchläuft bei 6 M ein Maximum, was durch die begrenzte Eigendissoziation der HNO_3 bedingt ist. Hieraus folgt, daß sich mit zunehmender Säurekonzentration das Verhältnis zwischen

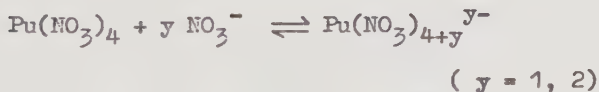
den Protonen bzw. Nitrat-Ionen und der Salpetersäure zugunsten der undissoziierten Säure verschiebt und sich eine Beeinflussung des Massenwirkungsgesetzes der Säure über die Nitrationen-Konzentration stärker auswirkt.

Die Konzentration der Nitrationen in der Lösung ist neben der Eigendissoziation der Säure durch das Komplexbildungsverhalten des Pu(IV) gegeben.

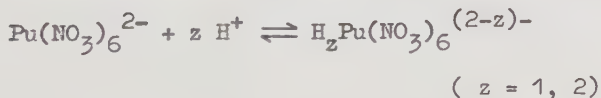
Die Bildung kationischer Komplexe bewirkt eine Erhöhung der Nitrationen-Konzentration, die das MWG der Säure beeinflusst und zu einem Wegfangen von Protonen unter Bildung von undissoziierter Salpetersäure führt:



Durch Bildung von Anionenkomplexen des Plutonium bei höheren HNO_3 -Konzentrationen wird dieser Effekt dagegen umgekehrt, d.h. es werden NO_3^- -Ionen unter Komplexbildung weggefangen, was die Dissoziation der Säure begünstigt:



Eine weitere Erhöhung der HNO_3 -Konzentration führt dann wieder zu einer Abnahme der Leitfähigkeit, weil die durch Anionenkomplexbildung zusätzlich erzeugten Protonen nach



verbraucht werden.

Eine quantitative Deutung dieses Leitfähigkeitsverhaltens ist momentan nicht möglich, weil hierzu die genaue Teilchenzusammensetzung der Elektrolytlösung bekannt sein muß. Die für ihre Berechnung benötigten Komplexbildungskonstanten streuen in der Literatur jedoch sehr stark und sind untereinander nicht vergleichbar, weil sie bei unterschiedlichen Ionenstärken ermittelt wurden.

Eine eingehende theoretische Untersuchung des Leitfähigkeitsverhaltens in den betreffenden Systemen ist bisher ausgeschlossen, weil die existierenden Theorien bei den vorliegenden Konzentrationsbereichen versagen.

11 ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, elektrochemische Transportdaten der Elemente Plutonium und Neptunium in wässrigen, salpetersauren Systemen zu ermitteln, um einen Beitrag zur Optimierung des Betriebes von kerntechnischen Anlagen sowie der damit verbundenen sicheren Endlagerung radioaktiver Abfälle und somit zum Umweltschutz zu leisten.

Hierzu wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit der

Plutonium(IV) .-
Plutonium(VI) - und
Neptunium(VI) - Ionen

in Salpetersäure gemessen.

Die Auswertung der Meßdaten im Plutonyl(VI)- und Neptunyl(VI)-System erfolgte nach der Näherungslösung von Bischoff /32/, wobei eine Umrechnung auf das Standardsystem 'Wasser' durchgeführt worden ist. Dadurch wird ein Vergleich der Leitfähigkeitsdaten mit denen anderer Ionen möglich.

Aus den ermittelten Ionenleitfähigkeiten bei der Ionenstärke $I \rightarrow 0$ wurden die entsprechenden Werte für die

Ionenbeweglichkeiten,
Grenzüberföhrungszahlen und
ionalen Diffusionskoeffizienten

der Ionen PuO_2^{2+} und NpO_2^{2+} berechnet.

Die Anwendung der Leitfähigkeitsgleichung von Lee und Wheaton /38,39/ auf die Meßdaten des Pu(VI)-Systems führt innerhalb der Fehlergrenzen zu den gleichen Grenzwerten, wie sie nach der Näherungslösung von Bischoff erhalten werden.

Mit dieser Theorie ist jedoch die Möglichkeit gegeben, im Gegensatz zur Methode von Bischoff, Elektrolytgemische mit einer Vielzahl von Ionenarten beliebiger Ladung exakt zu erfassen.

Hierdurch konnten zusätzlich zu den o.a. Grenzwerten diejenigen des PuO_2OH^+ -Ions ermittelt werden.

Aus der nach Lee und Wheaton berechneten Konzentrationsabhängigkeit der Ionenleitfähigkeiten wurden

die Überföhrungszahlen nach Hittdorf und
die Komponentenüberföhrungszahlen

berechnet.

Die ermittelten Transportdaten fügen sich gut in die Systematik der Ergebnisse anderer Aktiniden ein.

Für die Grenzwerte bei der Ionenstärke $I \rightarrow 0$ ergeben sich im Standardsystem 'Wasser' bei 298,15 K folgende Einzelergebnisse:

- Ionenleitfähigkeiten

$$\lambda^\circ(\text{PuO}_2^{2+}) = (58 \pm 1) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda^\circ(\text{PuO}_2\text{OH}^+) = (44 \pm 3) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\lambda^\circ(\text{NpO}_2^{2+}) = (60 \pm 3) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- Ionenbeweglichkeiten

$$u^\circ(\text{PuO}_2^{2+}) = (6,0 \pm 0,1) 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$u^\circ(\text{PuO}_2\text{OH}^+) = (4,5 \pm 0,4) 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$u^\circ(\text{NpO}_2^{2+}) = (6,2 \pm 0,2) 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$$

- Diffusionskoeffizienten

$$D^{\circ} (\text{PuO}_2^{2+}) = (7,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$$

$$D^{\circ} (\text{PuO}_2\text{OH}^+) = (1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$$

$$D^{\circ} (\text{NpO}_2^{2+}) = (8,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$$

- Überföhrungszahlen

$$t^{\circ} (\text{PuO}_2^{2+}) = 0,45$$

$$t^{\circ} (\text{PuO}_2\text{OH}^+) = 0,38$$

$$t^{\circ} (\text{NpO}_2^{2+}) = 0,46$$

Mit der Kenntnis dieser elektrochemischen Daten sowie der im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls ermittelten Konzentrationsabhängigkeit der entsprechenden Aktivitätskoeffizienten lassen sich die Transportvorgänge in den Elektrolyttlösungen in unmittelbarer Nähe an den Elektroden genauer beschreiben, was eine Voraussetzung für die Optimierung der elektrochemischen Verfahren im PUREX-Prozeß ist.

Zur Untersuchung des Plutonium(IV)-Einflusses auf die Leitfähigkeit der reinen Salpetersäure wurden die Leitfähigkeiten der Pu(IV)-HNO_3 -Lösungen in Abhängigkeit zur molaren Pu(IV) -Konzentration ermittelt, wobei als Parameter die HNO_3 -Konzentration fungiert.

Der sich ergebende funktionelle Zusammenhang wird näherungsweise durch das Dissoziationsverhalten der Salpetersäure und das Komplexbildungsverhalten von Plutonium(IV) gedeutet.

Eine eingehende theoretische Untersuchung des Leitfähigkeitsverhaltens in den stark sauren Pu(IV)-Lösungen konnte nicht durchgeführt werden, weil die existierenden Theorien bei den vorliegenden Konzentrationsbereichen versagen.

Die vorliegenden Meßdaten im System 'Pu(IV)-HNO₃' ermöglichen in praxi eine analytische Erfassung entweder der Plutonium-Konzentration oder der Salpetersäure-Konzentration, allein aus Leitfähigkeitsmessungen, wobei jeweils einer der Parameter bekannt sein muß.

Für die im Rahmen der vorliegenden Dissertation notwendige Erfassung der Aktinidkonzentrationen wurden folgende Analysenmethoden erstmalig im Arbeitskreis aufgebaut und erprobt:

- α - Spektrometrie
- γ - Spektrometrie
- Potentiometrie
- Chelatometrie
- Spektralphotometrie

Die Reinigung der Aktinidlösungen erfolgte über Anionenaustausch und die Aufkonzentrierung durch Peroxid- bzw. Hydroxid-Fällung.

12 TABELLEN

Isotop	<u>Energie</u> keV	<u>Emissionswahrscheinlichkeit</u> %
Pu-238	43,49	$3,94 \cdot 10^{-2}$
	99,87	$7,4 \cdot 10^{-3}$
	152,77	$1,01 \cdot 10^{-3}$
Pu-239	38,69	$5,86 \cdot 10^{-3}$
	51,63	$2,08 \cdot 10^{-2}$
	129,28	$6,21 \cdot 10^{-3}$
Pu-240	45,23	$4,5 \cdot 10^{-2}$
	104,23	$7,0 \cdot 10^{-3}$
Pu-241	148,60	$1,90 \cdot 10^{-4}$
Am-241	59,5	35,7

Tabelle 1: Hauptgammalinien von Plutonium im niederenergetischen Bereich

Isotop	<u>Energie</u> MeV	<u>Emissionswahrscheinlichkeit</u> %
Pu-239	5,155	73,3
	5,143	15,1
	5,105	11,5
Pu-240	5,159	75,5
	5,115	24,4
Am-241	5,486	86
	5,443	12,7
	5,389	1,3
Cm-244	5,806	76,7
	5,764	23,3

Tabelle 2: γ -Energien von Plutonium, Americium und Curium

Isotop	<u>Energie</u> keV	<u>Emissionswahrscheinlichkeit</u> %
Np-237	29,4	12
	86,49	16
Pa-233	86,61	1,86

Tabelle 3: Hauptgammalinien von Neptunium und Protactinium im niederenergetischen Bereich

T	$c/10^{-3}$	T	$c/10^{-3}$
68,4	786 ± 9	81,0	485 ± 6
68,8	772 ± 9	82,0	460 ± 6
69,1	760 ± 9	82,5	432 ± 5
69,8	748 ± 9	84,0	405 ± 5
70,2	736 ± 9	85,0	375 ± 5
70,9	724 ± 9	86,0	344 ± 4
71,3	709 ± 9	88,0	310 ± 4
71,9	694 ± 8	89,0	274 ± 3
72,2	679 ± 8	91,0	236 ± 3
73,0	664 ± 8	92,0	216 ± 3
73,6	647 ± 8	92,5	195 ± 2
74,0	630 ± 8	92,5	174 ± 2
74,9	612 ± 7	93,2	152 ± 2
75,5	594 ± 7	94,4	128 ± 2
77,0	574 ± 7	95,5	105 ± 1
78,0	552 ± 7	97,0	80 ± 1
79,0	532 ± 6	97,4	54 ± 1
79,8	509 ± 6	99,0	28 ± 1
		100,0	0

Tabelle 4: Abhängigkeit der Transmission (T/%) von der Pu(III)-Konzentration ($c/\text{mg ml}^{-1}$) in 0,5M Salpetersäure

T	$c/10^{-3}$	T	$c/10^{-3}$
74,0	498 ± 6	82,0	342 ± 4
75,0	480 ± 6	84,0	322 ± 4
76,5	448 ± 5	85,0	304 ± 4
78,0	420 ± 5	85,8	288 ± 3
79,0	390 ± 5	86,0	274 ± 3
80,5	364 ± 4	87,8	248 ± 3
		100,0	0

Tabelle 5: Abhängigkeit der Transmission (T/%) von der Pu(IV)-Konzentration ($c/\text{mg ml}^{-1}$) in 2M Salpetersäure

Lsg	$\frac{c(\text{Pu}) \cdot 10^4}{\text{mol/l}}$	$\frac{c(\text{H})}{\text{mol/l}}$	$\frac{c(\text{ges}) \cdot 10^3}{\text{val/l}}$
1	$13,8 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,1$
2	$11,9 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,1$
3	$10,1 \pm 0,1$	$2,60 \pm 0,08$	$4,62 \pm 0,08$
4	$8,0 \pm 0,1$	$2,05 \pm 0,06$	$3,65 \pm 0,06$
5	$6,57 \pm 0,08$	$1,69 \pm 0,05$	$3,00 \pm 0,05$
6	$5,26 \pm 0,06$	$1,35 \pm 0,04$	$2,40 \pm 0,04$
7	$4,38 \pm 0,05$	$1,13 \pm 0,04$	$2,01 \pm 0,04$
8	$3,75 \pm 0,04$	$0,97 \pm 0,03$	$1,72 \pm 0,03$
9	$3,28 \pm 0,04$	$0,85 \pm 0,03$	$1,51 \pm 0,03$
10	$2,92 \pm 0,04$	$0,75 \pm 0,02$	$1,33 \pm 0,02$
11	$2,63 \pm 0,03$	$0,68 \pm 0,02$	$1,21 \pm 0,02$

Tabelle 6: Meßergebnisse im System $\text{Pu(VI)}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$

Lsg	$\frac{G \cdot 10^6}{1/\Omega}$	$\frac{\kappa \cdot 10^4}{1/\text{cm}\Omega}$	$\frac{\Lambda(\text{ges})}{\text{cm}^2/\Omega \text{ val}}$
1	$158,6 \pm 0,2$	$17,69 \pm 0,02$	279,4
2	$137,5 \pm 0,1$	$15,33 \pm 0,02$	280,3
3	$116,8 \pm 0,1$	$13,02 \pm 0,01$	281,4
4	$92,4 \pm 0,1$	$10,30 \pm 0,01$	282,6
5	$76,60 \pm 0,08$	$8,535 \pm 0,008$	283,8
6	$61,54 \pm 0,06$	$6,855 \pm 0,007$	284,9
7	$51,46 \pm 0,05$	$5,730 \pm 0,006$	285,8
8	$42,24 \pm 0,04$	$4,924 \pm 0,005$	286,6
9	$38,80 \pm 0,04$	$4,319 \pm 0,004$	287,2
10	$34,53 \pm 0,03$	$3,842 \pm 0,004$	287,4
11	$31,10 \pm 0,03$	$3,459 \pm 0,003$	287,6

Tabelle 7: Meßergebnisse im System $\text{Pu(VI)}-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$

Lsg.	$\frac{\bar{\Lambda}(\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2)}{\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\bar{\Lambda}(\text{HNO}_3)}{\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}}$	$\zeta'(\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2)$	$\zeta'(\text{HNO}_3)$
1	117,7	404,8	1,4996	0,7564
2	118,6	406,4	1,4411	0,7700
3	119,5	407,9	1,3872	0,7846
4	120,7	409,7	1,3259	0,8039
5	121,6	410,9	1,2863	0,8181
6	122,5	412,1	1,2450	0,8307
7	123,2	413,0	1,2230	0,8446
8	123,7	413,6	1,2041	0,8535
9	124,1	414,1	1,1895	0,8608
10	124,5	414,5	1,1779	0,8668
11	124,8	414,9	1,1683	0,8719

Tabelle 8: Ergebnisse der Auswertung im Mischsystem
Pu(VI)-HNO₃-H₂O nach Bischoff

Lsg.	$\frac{\bar{\Lambda}(\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2)}{\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}}$	α	$\gamma_{\pm}$
1	116,0	0,9459	0,8463
2	117,5	0,9570	0,8541
3	119,0	0,9673	0,8628
4	120,7	0,9781	0,8747
5	121,9	0,9843	0,8839
6	122,9	0,9894	0,8938
7	123,7	0,9924	0,9017
8	124,2	0,9943	0,9079
9	124,7	0,9955	0,9130
10	125,0	0,9964	0,9173
11	125,3	0,9970	0,9210

Tabelle 9: Daten des Elektrolyten PuO₂(NO₃)₂
im Standardsystem nach Bischoff

Lsg.	$\frac{I \cdot 10^3}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{c(\text{PuO}_2^{2+})}{\text{mol l}^{-1} \cdot 10^4}$	$\frac{c(\text{PuO}_2\text{OH}^+)}{\text{mol l}^{-1} \cdot 10^6}$	$\frac{c(\text{H}^+)}{\text{mol l}^{-1} \cdot 10^3}$	$\frac{c(\text{NO}_3^-)}{\text{mol l}^{-1} \cdot 10^3}$
1	$7,7 \pm 0,1$	13,805	2,761	3,568	$6,4 \pm 0,1$
2	$6,7 \pm 0,1$	11,917	2,766	3,081	$5,5 \pm 0,1$
3	$5,6 \pm 0,1$	10,080	2,773	2,608	$4,62 \pm 0,08$
4	$4,45 \pm 0,09$	7,936	2,783	2,055	$3,65 \pm 0,06$
5	$3,66 \pm 0,07$	6,543	2,792	1,696	$3,00 \pm 0,05$
6	$2,93 \pm 0,06$	5,228	2,800	1,357	$2,40 \pm 0,04$
7	$2,44 \pm 0,06$	4,352	2,805	1,132	$2,01 \pm 0,04$
8	$2,10 \pm 0,04$	3,726	2,808	0,970	$1,72 \pm 0,03$
9	$1,83 \pm 0,04$	3,257	2,810	0,849	$1,51 \pm 0,03$
10	$1,63 \pm 0,03$	2,892	2,810	0,755	$1,33 \pm 0,02$
11	$1,47 \pm 0,03$	2,600	2,811	0,680	$1,21 \pm 0,02$

Tab. 10 : Zusammensetzung der den Elektrolyten aufbauenden Ionen im System 'Pu(VI)-HNO₃-H₂O'

Lsg.	$\frac{\lambda(\text{PuO}_2^{2+})}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\lambda(\text{PuO}_2\text{OH}^+)}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\lambda(\text{H}^+)}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\lambda(\text{NO}_3^-)}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}}$
1	50,4	41,6	339,53	66,21
2	51,6	44,7	339,98	66,44
3	52,7	46,7	340,49	66,70
4	53,9	47,8	341,20	67,06
5	54,7	47,8	341,76	67,35
6	55,4	47,3	342,39	67,67
7	55,8	46,8	342,88	67,93
8	56,1	46,4	343,28	68,14
9	56,3	46,0	343,61	68,31
10	56,5	45,7	343,89	68,46
11	56,6	45,4	344,14	68,59

Tab. 11 : Ionenleitfähigkeiten im System 'Pu(VI)-HNO₃-H₂O'

Lsg.	$t(\text{PuO}_2^{2+})$	$t(\text{PuO}_2\text{OH})^{10}$	$t(\text{H}^+)$	$t(\text{NO}_3^-)$	Tr
1	0,0787	0,0650	0,6848	0,2370	0,0788
2	0,0802	0,0806	0,6835	0,2370	0,0804
3	0,0816	0,0994	0,6820	0,2370	0,0818
4	0,0831	0,1291	0,6808	0,2373	0,0834
5	0,0839	0,1563	0,6791	0,2373	0,0842
6	0,0845	0,1933	0,6780	0,2375	0,0849
7	0,0848	0,2292	0,6771	0,2377	0,0852
8	0,0849	0,2644	0,6764	0,2378	0,0854
9	0,0849	0,2992	0,6758	0,2378	0,0855
10	0,0850	0,3341	0,6761	0,2382	0,0857
11	0,0851	0,3690	0,6766	0,2385	0,0858

Tabelle 12 : Überführungszahlen im System

' Pu(VI) - HNO_3 - H_2O '

Lsg.	$\frac{c(\text{Np})}{\text{mol l}^{-1}} 10^3$	$\frac{c(\text{H})}{\text{mol l}^{-1}} 10^3$	$\frac{c(\text{ges})}{\text{mol l}^{-1}} 10^3$
1	$4,80 \pm 0,08$	$2,88 \pm 0,09$	$12,5 \pm 0,1$
2	$3,84 \pm 0,06$	$2,32 \pm 0,07$	$10,00 \pm 0,09$
3	$3,20 \pm 0,05$	$1,94 \pm 0,06$	$8,34 \pm 0,08$
4	$2,74 \pm 0,04$	$1,67 \pm 0,05$	$7,15 \pm 0,06$
5	$2,40 \pm 0,04$	$1,47 \pm 0,05$	$6,27 \pm 0,06$
6	$1,92 \pm 0,03$	$1,18 \pm 0,04$	$5,02 \pm 0,05$
7	$1,60 \pm 0,03$	$1,00 \pm 0,03$	$4,20 \pm 0,04$
8	$1,37 \pm 0,02$	$0,86 \pm 0,03$	$3,60 \pm 0,04$
9	$1,20 \pm 0,02$	$0,76 \pm 0,02$	$3,16 \pm 0,03$
10	$1,07 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,02$	$2,82 \pm 0,03$

Tabelle 13 : Messergebnisse im System

' Np(VI) - HNO_3 - H_2O '

Lsg.	$\frac{G \cdot 10^6}{\Omega^{-1}}$	$\frac{\kappa \cdot 10^4}{\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}}$	$\frac{\Lambda_{\text{ges}}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}}$
1	204,8 $\pm$ 0,2	22,84 $\pm$ 0,02	183,0
2	166,0 $\pm$ 0,2	18,51 $\pm$ 0,02	185,2
3	139,6 $\pm$ 0,1	15,56 $\pm$ 0,02	186,6
4	120,6 $\pm$ 0,1	13,44 $\pm$ 0,01	187,8
5	106,2 $\pm$ 0,1	11,84 $\pm$ 0,01	188,9
6	85,80 $\pm$ 0,09	9,56 $\pm$ 0,01	190,4
7	72,10 $\pm$ 0,07	8,033 $\pm$ 0,009	191,5
8	62,24 $\pm$ 0,06	6,933 $\pm$ 0,008	192,5
9	54,84 $\pm$ 0,05	6,107 $\pm$ 0,007	193,4
10	49,00 $\pm$ 0,05	5,456 $\pm$ 0,006	194,0

Tabelle 14 : Messergebnisse im System
' Np(VI) - HNO₃ - H₂O '

Lsg.	$\frac{\bar{\Lambda}(\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2)}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\bar{\Lambda}(\text{HNO}_3)}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}}$	$\zeta'(\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2)$	$\zeta'(\text{HNO}_3)$
1	119,5	394,2	2,3714	0,3363
2	120,6	399,2	1,7405	0,3919
3	121,3	402,4	1,5231	0,4345
4	121,8	404,6	1,4128	0,4685
5	122,3	406,2	1,3459	0,4964
6	123,0	408,4	1,2683	0,5402
7	123,5	409,8	1,2243	0,5732
8	124,0	410,9	1,1958	0,5992
9	124,3	411,6	1,1756	0,6205
10	124,6	412,2	1,1606	0,6384

Tabelle 15 : Ergebnisse der Auswertung im Mischsystem
'Np(VI)-HNO₃-H₂O' nach Bischoff

Lsg.	$\frac{\Lambda(0,5\text{M}\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2)}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}}$	α	$\gamma_{\pm}$
1	119,1	0,9253	0,7955
2	120,6	0,9461	0,8093
3	121,6	0,9593	0,8204
4	122,3	0,9682	0,8297
5	122,8	0,9744	0,8375
6	123,6	0,9824	0,8502
7	124,2	0,9871	0,8601
8	124,6	0,9901	0,8682
9	124,9	0,9922	0,8749
10	125,2	0,9937	0,8806

Tabelle 16 : Daten des Elektrolyten $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$
im Standardsystem nach Bischoff

Lsg.	$\frac{c(\text{Pu-IV})}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} \cdot 10^2$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}} \cdot 10^3$	$\frac{c(\text{ges})}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{\Lambda(\text{ges})}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}}$
1	$8,4 \pm 1$	$316,7 \pm 0,3$	$1,334 \pm 0,005$	$273,3 \pm 0,2$
2	$6,69 \pm 0,08$	$318,8 \pm 0,3$	$1,268 \pm 0,005$	$251,5 \pm 0,2$
3	$5,57 \pm 0,07$	$319,9 \pm 0,3$	$1,223 \pm 0,005$	$261,6 \pm 0,3$
4	$4,78 \pm 0,06$	$320,6 \pm 0,3$	$1,191 \pm 0,005$	$269,1 \pm 0,3$
5	$4,18 \pm 0,05$	$321,0 \pm 0,3$	$1,167 \pm 0,005$	$275,0 \pm 0,3$
6	$3,34 \pm 0,04$	$321,7 \pm 0,3$	$1,134 \pm 0,005$	$283,8 \pm 0,3$
7	$2,79 \pm 0,03$	$322,1 \pm 0,3$	$1,112 \pm 0,005$	$289,8 \pm 0,3$
8	$2,39 \pm 0,03$	$322,3 \pm 0,3$	$1,096 \pm 0,005$	$294,2 \pm 0,3$
9	$2,09 \pm 0,02$	$322,4 \pm 0,3$	$1,084 \pm 0,005$	$297,5 \pm 0,3$
10	$1,67 \pm 0,02$	$322,6 \pm 0,3$	$1,067 \pm 0,005$	$302,4 \pm 0,3$
11	0	$323,4 \pm 0,3$	$1,000 \pm 0,005$	$323,4 \pm 0,3$

Tabelle 17 : Meßergebnisse im System 'Pu(IV)-1M HNO_3 '

Lsg.	$\frac{c(\text{Pu-IV})}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} \cdot 10^2$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}} \cdot 10^3$	$\frac{c(\text{ges})}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{\Lambda(\text{ges})}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}}$
1	$7,84 \pm 0,09$	$533,1 \pm 0,5$	$2,314 \pm 0,007$	$230,4 \pm 0,2$
2	$6,27 \pm 0,08$	$536,7 \pm 0,5$	$2,251 \pm 0,007$	$238,4 \pm 0,2$
3	$5,23 \pm 0,06$	$538,9 \pm 0,5$	$2,209 \pm 0,007$	$243,9 \pm 0,2$
4	$4,48 \pm 0,05$	$540,3 \pm 0,5$	$2,179 \pm 0,007$	$247,9 \pm 0,2$
5	$3,92 \pm 0,05$	$541,5 \pm 0,5$	$2,157 \pm 0,007$	$251,1 \pm 0,2$
6	$3,14 \pm 0,04$	$542,8 \pm 0,5$	$2,126 \pm 0,007$	$255,4 \pm 0,3$
7	$2,61 \pm 0,03$	$543,5 \pm 0,5$	$2,104 \pm 0,007$	$258,3 \pm 0,3$
8	$2,24 \pm 0,03$	$544,0 \pm 0,5$	$2,090 \pm 0,007$	$260,3 \pm 0,3$
9	$1,96 \pm 0,02$	$544,4 \pm 0,5$	$2,078 \pm 0,007$	$261,9 \pm 0,3$
10	$1,74 \pm 0,02$	$544,6 \pm 0,5$	$2,070 \pm 0,007$	$263,1 \pm 0,3$
11	0	$546,5 \pm 0,5$	$2,000 \pm 0,007$	$273,3 \pm 0,3$

Tabelle 18 : Meßergebnisse im System 'Pu(IV)-2M HNO₃'

Lsg.	$\frac{c(\text{Pu-IV})}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} \cdot 10^2$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}} \cdot 10^3$	$\frac{c(\text{ges})}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{\Lambda(\text{ges})}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}}$
1	$8,5 \pm 0,1$	$662,3 \pm 0,7$	$3,339 \pm 0,009$	$198,3 \pm 0,2$
2	$6,78 \pm 0,08$	$668,2 \pm 0,7$	$3,271 \pm 0,009$	$204,3 \pm 0,2$
3	$5,65 \pm 0,07$	$671,5 \pm 0,7$	$3,226 \pm 0,009$	$208,2 \pm 0,2$
4	$4,85 \pm 0,06$	$674,3 \pm 0,7$	$3,194 \pm 0,009$	$211,1 \pm 0,2$
5	$4,24 \pm 0,05$	$676,1 \pm 0,7$	$3,170 \pm 0,009$	$213,3 \pm 0,2$
6	$3,39 \pm 0,04$	$678,9 \pm 0,7$	$3,136 \pm 0,009$	$216,5 \pm 0,2$
7	$2,83 \pm 0,03$	$680,7 \pm 0,7$	$3,113 \pm 0,009$	$218,6 \pm 0,2$
8	$2,42 \pm 0,03$	$682,0 \pm 0,7$	$3,097 \pm 0,009$	$220,2 \pm 0,2$
9	$2,12 \pm 0,02$	$683,2 \pm 0,7$	$3,085 \pm 0,009$	$221,5 \pm 0,2$
10	$1,88 \pm 0,02$	$684,1 \pm 0,7$	$3,075 \pm 0,009$	$222,5 \pm 0,2$
11	$1,69 \pm 0,02$	$684,6 \pm 0,7$	$3,068 \pm 0,009$	$223,2 \pm 0,2$
12	0	$690,2 \pm 0,7$	$3,000 \pm 0,009$	$230,1 \pm 0,2$

Tabelle 19 : Meßergebnisse im System 'Pu(IV)-3M HNO₃'

Lsg.	$\frac{c(\text{Pu})}{\text{mol l}^{-1}} \cdot 10^2$	$\frac{\chi}{\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}} \cdot 10^3$	$\frac{c(\text{ges})}{\text{val l}^{-1}}$	$\frac{\Lambda(\text{ges})}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}}$
1	8,1 ± 0,1	738,8 ± 0,7	4,32 ± 0,01	170,9 ± 0,2
2	6,46 ± 0,08	745,9 ± 0,7	4,26 ± 0,01	175,2 ± 0,2
3	5,39 ± 0,06	750,8 ± 0,8	4,22 ± 0,01	178,1 ± 0,2
4	4,62 ± 0,06	754,2 ± 0,8	4,18 ± 0,01	180,2 ± 0,2
5	4,04 ± 0,05	756,9 ± 0,8	4,16 ± 0,01	181,9 ± 0,2
6	3,23 ± 0,04	760,2 ± 0,8	4,13 ± 0,01	184,1 ± 0,2
7	2,69 ± 0,03	762,3 ± 0,8	4,11 ± 0,01	185,6 ± 0,2
8	2,31 ± 0,03	764,0 ± 0,8	4,09 ± 0,01	186,7 ± 0,2
9	2,02 ± 0,02	765,1 ± 0,8	4,08 ± 0,01	187,5 ± 0,2
10	1,79 ± 0,02	766,0 ± 0,8	4,07 ± 0,01	188,1 ± 0,2
11	1,62 ± 0,02	766,8 ± 0,8	4,06 ± 0,01	188,6 ± 0,2
12	0	772,9 ± 0,8	4,00 ± 0,01	193,2 ± 0,2

Tabelle 20 : Meßergebnisse im System 'Pu(IV)-4N HNO₃'

Lsg.	$\frac{c(\text{Pu})}{\text{mol l}^{-1}} \cdot 10^2$	$\frac{\chi}{\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}} \cdot 10^3$	$\frac{c(\text{ges})}{\text{val l}^{-1}}$	$\frac{\Lambda(\text{ges})}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}}$
1	5,88 ± 0,07	783,5 ± 0,8	5,24 ± 0,01	149,7 ± 0,2
2	4,70 ± 0,06	789,1 ± 0,8	5,19 ± 0,01	152,1 ± 0,2
3	3,92 ± 0,05	792,7 ± 0,8	5,16 ± 0,01	153,7 ± 0,2
4	3,36 ± 0,04	795,5 ± 0,8	5,13 ± 0,01	154,9 ± 0,2
5	2,94 ± 0,04	797,5 ± 0,8	5,12 ± 0,01	155,8 ± 0,2
6	2,35 ± 0,03	800,3 ± 0,8	5,09 ± 0,01	157,1 ± 0,2
7	1,96 ± 0,02	802,2 ± 0,8	5,08 ± 0,01	158,0 ± 0,2
8	1,68 ± 0,02	803,4 ± 0,8	5,07 ± 0,01	158,5 ± 0,2
9	1,47 ± 0,02	804,4 ± 0,8	5,06 ± 0,01	159,0 ± 0,2
10	1,31 ± 0,02	805,3 ± 0,8	5,05 ± 0,01	159,4 ± 0,2
11	1,18 ± 0,01	805,8 ± 0,8	5,05 ± 0,01	159,4 ± 0,2
12	0	811,6 ± 0,8	5,00 ± 0,01	162,3 ± 0,2

Tabelle 21 : Meßergebnisse im System 'Pu(IV)-5N HNO₃'

Lsg.	$\frac{c(\text{HNO}_3)}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{c(\text{Pu}) 10^2}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\kappa 10^3}{\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}}$
1	6	$1,78 \pm 0,02$	$808,5 \pm 0,8$
2	6	0	$817,1 \pm 0,8$
1	7	$8,5 \pm 0,1$	$770,3 \pm 0,8$
2	7	$4,27 \pm 0,05$	$788,3 \pm 0,8$
3	7	$2,84 \pm 0,03$	$794,4 \pm 0,8$
4	7	$2,13 \pm 0,03$	$797,5 \pm 0,8$
5	7	$1,71 \pm 0,02$	$799,4 \pm 0,8$
6	7	0	$807,1 \pm 0,8$
1	8	$13,5 \pm 0,2$	$727,7 \pm 0,7$
2	8	$6,75 \pm 0,08$	$753,5 \pm 0,8$
3	8	$4,50 \pm 0,05$	$762,7 \pm 0,8$
4	8	$3,37 \pm 0,04$	$767,4 \pm 0,8$
5	8	$2,70 \pm 0,03$	$770,1 \pm 0,8$
6	8	0	$781,0 \pm 0,8$
1	9	$6,75 \pm 0,08$	$731,7 \pm 0,7$
2	9	$3,37 \pm 0,04$	$741,1 \pm 0,7$
3	9	$2,25 \pm 0,03$	$744,4 \pm 0,7$
4	9	$1,69 \pm 0,02$	$746,0 \pm 0,7$
5	9	$1,35 \pm 0,02$	$747,1 \pm 0,7$
6	9	0	$749,0 \pm 0,7$
1	11	$8,5 \pm 0,1$	$650,7 \pm 0,6$
2	11	$4,27 \pm 0,05$	$659,3 \pm 0,7$
3	11	$2,84 \pm 0,03$	$662,4 \pm 0,7$
4	11	$2,13 \pm 0,03$	$663,9 \pm 0,7$
5	11	$1,71 \pm 0,02$	$664,8 \pm 0,7$
6	11	0	$668,6 \pm 0,7$

Tabelle 22 : Meßergebnisse im System

'Pu(IV)- (6M, 7M, 8M, 9M, 11M) HNO_3 '

Lsg.	$\frac{c(\text{HNO}_3)}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{c(\text{Pu})}{\text{mol l}^{-1}} \cdot 10^2$	$\frac{\kappa}{\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}} \cdot 10^3$
1	13	$8,8 \pm 0,1$	$570,6 \pm 0,6$
2	13	$4,39 \pm 0,05$	$578,2 \pm 0,6$
3	13	$2,93 \pm 0,04$	$580,7 \pm 0,6$
4	13	$2,20 \pm 0,03$	$582,1 \pm 0,6$
5	13	$1,76 \pm 0,02$	$583,0 \pm 0,6$
6	13	0	$586,2 \pm 0,6$

Tabelle 23 : Meßergebnisse im System
'Pu(IV) - 13M HNO_3 '

$\frac{c(\text{Pu})}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{c(\text{HNO}_3)}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}} \cdot 10^3$	$\frac{c(\text{Pu})}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{c(\text{HNO}_3)}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\kappa}{\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}} \cdot 10^3$
0	1	324,1	0,06	1	319,3
0	2	547,7	0,06	2	537,3
0	3	690,1	0,06	3	670,5
0	4	773,6	0,06	4	748,1
0	5	811,5	0,06	5	782,9
0,02	1	322,5	0,08	1	317,7
0,02	2	544,2	0,08	2	533,8
0,02	3	683,6	0,08	3	663,9
0,02	4	765,1	0,08	4	739,6
0,02	5	802,0	0,08	5	773,3
0,04	1	320,9	0,1	1	316,1
0,04	2	540,8	0,1	2	530,3
0,04	3	677,0	0,1	3	657,4
0,04	4	756,6	0,1	4	731,1
0,04	5	792,4	0,1	5	763,8

Tabelle 24 : Leitfähigkeitsdaten im
System ' Pu(IV) - HNO_3 '

System : An^{2+} , AnOH^+ , H^+ , NO_3^-

Ausgangsgleichungen:

$$K_{11} = \text{MON} \cdot \text{H} \cdot F_{11} / \text{An} \quad (F_{11} = \gamma_{\text{MON}} \cdot \gamma_{\text{H}} / \gamma_{\text{An}})$$

$$c_o = \text{An} + \text{MON}$$

$$\text{H} = c_s + \text{MON}$$

$$\text{NO}_3 = 2c_o + c_s \quad ; \quad (\text{bekannt: } K_{11}, c_o, c_s)$$

Bestimmungsgleichungen:

$$\text{MON} = - (c_s + K_{11}/F_{11})/2 + \sqrt{((c_s + K_{11}/F_{11})/2)^2 + K_{11} c_o / F_{11}}$$

$$\text{An} = c_o - \text{MON}$$

$$\text{H} = c_s + \text{MON}$$

$$\text{NO}_3 = 2c_o + c_s$$

Abkürzungen:

c_o : Gesamt-Metallkonzentration

c_s : Konzentration der zugesetzten Säure

$\text{H} \hat{=} c(\text{H}^+)$

$\text{MON} \hat{=} c(\text{AnOH}^+) \quad ; \quad \text{An} : \text{PuO}_2^{2+} \text{ bzw. } \text{NpO}_2^{2+}$

$\text{DIM} \hat{=} c(\text{An}_2(\text{OH})_2^{2+})$

Tabelle 25 : Bestimmungsgleichungen zur quantitativen Erfassung der den Elektrolyten aufbauenden Teilchenarten

System : An^{2+} , AnCH^+ , $\text{An}_2(\text{OH})_2^{2+}$, H^+ , NO_3^-

Ausgangsgleichungen:

$$K_{11} = \text{MON} \cdot \text{H} \cdot F_{11} / \text{An} \quad (F_{11} = \gamma_{\text{MON}} \cdot \gamma_{\text{H}} / \gamma_{\text{An}})$$

$$K_{22} = \text{DIM} \cdot \text{H}^2 \cdot F_{22} / \text{An}^2 \quad (F_{22} = \gamma_{\text{DIM}} \cdot \gamma_{\text{H}}^2 / \gamma_{\text{An}}^2)$$

$$c_o = \text{An} + \text{MON} + 2 \text{ DIM}$$

$$\text{H} = c_s + \text{MON} + 2 \text{ DIM} \quad ; \text{ (bekannt: } K_{11}, K_{22}, c_o, c_s \text{)}$$

Bestimmungsgleichungen:

$$\begin{aligned} \text{An} = & \left(- \left(1 + K_{11}/F_{11}/\text{H} \right) + \right. \\ & \left. + \sqrt{\left(1 + K_{11}/F_{11}/\text{H} \right)^2 + \left(8 K_{22} c_o / F_{22} / \text{H}^2 \right)} \right) / \\ & / 4 K_{22} / F_{22} / \text{H}^2 \end{aligned}$$

$$\text{H}^3 = +(-c_s) \text{H}^2 + (-\text{An} \cdot K_{11}/F_{11}) \text{H} + (-2 \text{An}^2 K_{22}/F_{22}) = 0$$

$$\text{MON} = \text{An} \cdot K_{11} / F_{11} / \text{H}$$

$$\text{DIM} = \text{An}^2 \cdot K_{22} / F_{22} / \text{H}^2$$

$$\text{NO}_3 = 2 c_o + c_s$$

Erklärung der Symbole s. Tabelle 25 !

Tabelle 26 : Bestimmungsgleichungen zur quantitativen Erfassung der den Elektrolyten aufbauenden Teilchenarten

System : An^{2+} , $\text{An}_2(\text{OH})_2^{2+}$, H^+ , NO_3^-

Ausgangsgleichungen:

$$K_{22} = \text{DIM} \cdot \text{H}^2 \cdot F_{22} / \text{An}^2$$

$$c_o = \text{An} + 2 \text{ DIM} \quad ; \quad (F_{22} = \gamma_{\text{DIM}} \cdot \gamma_{\text{H}}^2 / \gamma_{\text{An}}^2)$$

$$\text{H} = c_s + 2 \text{ DIM} \quad ; \quad (\text{bekannt : } K_{22}, c_o, c_s)$$

Bestimmungsgleichungen:

$$\begin{aligned} \text{An}^3 &= (2 K_{22} \cdot F_{22}^{-1} - 3 c_o - 2 c_s) \text{An}^2 + \\ &\quad + (3 c_c^2 + 4 c_o \cdot c_s + c_s^2) \text{An} + \\ &\quad + (- c_o^3 - 2 c_o^2 \cdot c_s - c_c \cdot c_s^2) = 0 \end{aligned}$$

$$\text{DIM} = (c_o - \text{An}) / 2$$

$$\text{H} = c_s + 2 \text{ DIM}$$

$$\text{NO}_3 = 2 c_o + c_s$$

Erklärung der Symbole s. Tabelle 25 !

Tabelle 27 : Bestimmungsgleichungen zur quantitativen Erfassung der den Elektrolyten aufbauenden Teilchenarten

System : An^{2+} , AnOH^+ , H^+ , NO_3^-

Ausgangsgleichungen:

$$K_{11} = \text{MON} \cdot \text{H} \cdot F_{11} / \text{An} \quad ; \quad (F_{11} = \gamma_{\text{MON}} \cdot \gamma_{\text{H}} / \gamma_{\text{An}})$$

$$c_o = \text{An} + \text{MON} \quad ; \quad (\text{bekannt : } K_{11}, c_o, \text{H})$$

Bestimmungsgleichungen:

$$\text{An} = c_o / (1 + K_{11}/\text{H}/F_{11})$$

$$\text{MON} = \text{An} \cdot K_{11} / \text{H} / F_{11}$$

$$c_s = \text{H} - \text{MON}$$

$$\text{NO}_3 = 2 c_o + c_s$$

Erklärung der Symbole s. Tabelle 25 !

Tabelle 28 : Bestimmungsgleichungen zur quantitativen Erfassung der den Elektrolyten aufbauenden Teilchenarten

13 LITERATURVERZEICHNIS

- 1) SCHÜLLER, W.
Umschau, 2 (1977) 41
- 2) SCHMIDT-KÜSTER, W.-J., WAGNER, H.-F.
Chem. Ztg. 11 (1976) 460
- 3) STOLL, W.
Chem. Ztg. 1 (1977) 1
- 4) KOCH, G.
Chem. Ztg. 2 (1977) 64
- 5) KOCH, G.
in: Baumgärtner, F., Chemie der Nuklearen Entsorgung,
Teil II, Thiemig-Verlag, München, 66 (1978) 1
- 6) BLEYL, H.-J., OCHSENFELD, W.
in: Baumgärtner, F., Chemie der Nuklearen Entsorgung,
Teil II, Thiemig-Verlag, München, 66 (1978) 46
- 7) KOCH, G.
Kerntechnik 8/9 (1978) 363
- 8) SCHMIEDER, H., HUPPERT, K.L., GOLDACKER, H.
in: Baumgärtner, F., Chemie der Nuklearen Entsorgung,
Teil II, Thiemig-Verlag, München, 66 (1978) 50
- 9) SCHMIEDER, H., GOLDACKER, H.
Chem. Ztg. 5 (1981) 143
- 10) SCHMIEDER, H., GOLDACKER, H., HEILGEIST, M.,
KLUTH, M., HAUSBERGER, H., FINSTERWALDER, L.
KfK-Bericht 2957 (1980)
- 11) GOLDACKER, H.
Die Pilot-Extraktionsanlage Pute - Aufbau und erste
Ergebnisse, Jahrestagung Kerntechnik, Berlin, 1983
- 12) KOTUM, G.
Lehrbuch der Elektrochemie, Weinheim (1972) 17

- 13) DEBYE, P., HÜCKEL, E.
Phys. Z. 24 (1923) 125
- 14) ONSAGER, L.
Phys. Z. 28 (1927) 277
- 15) ONSAGER, L.
Phys. Z. 27 (1926) 388
- 16) ROBINSON, R.A., STOKES, R.H.
Electrolyte Solutions, Butterworth,
London (1959, rev. 1970) 140
- 17) FUOSS, R.M., ONSAGER, L.
J. Phys. Chem. 61 (1957) 668
- 18) BERNS, D.S., FUOSS, R.M.
J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 5585
- 19) PITTS, E.
Proc. Roy. Soc., London, 217 (1953) 43
- 20) FERNANDEZ-PRINI, R., PRUE, J.E.
Z. Phys. Chem. 228 (1965) 373
- 21) FUOSS, R.M., HSIA, K.L.
Proc. nat. Acad. Sci., USA, 57 (1967) 1550
- 22) BARTHEL, J., JUSTICE, J.-C., Wachter, R.
Z. Phys. Chem. N.F. 84 (1973) 100
- 23) RENARD, E., JUSTICE, J.C.
J. Solution Chem. 3 (1974) 633
- 24) BARTHEL, J.
Ionen in nichtwässrigen Lösungen, Fortschritte der
physikalischen Chemie Bd. 10, Steinkopff-Verlag,
Darmstadt (1976)
- 25) STOKES, R.H.
in: Barthel, J., Angew. Chem. 80 (1968) 257
- 26) BJERRUM, N.B.
Kgl. Danske Vidensk. Selsk, Mat.-fysike Meda 7,
No. 9 (1926)

- 27) BARTHEL, J.
Angew. Chem. 80 (1968) 253
- 28) BARTHEL, J., JUSTICE, J.-C., WACHTER, R.
Z. Phys. Chem. 3 (1974) 633
- 29) RENARD, E., JUSTICE, J.-C.
J. Solution Chem. 75 (1971) 1708
- 30) MAC INNES, D.A.
J. Am. Chem. Soc. 47 (1925) 1922
- 31) MARX, G., BISCHOFF, H.
8th Radiochem. Conference, Marianske Lazne, CSSR (1975)
- 32) BISCHOFF, H.
Dissertation, FU-Berlin (1978)
- 33) QUINT, J., VIALARD, A.
J. Chim. Phys. 72 (1975) 355
- 34) QUINT, J., VIALARD, A.
J. Chim. Phys. 69 (1972) 1095
- 35) QUINT, J., VIALARD, A.
J. Chim. Phys. 69 (1972) 1100
- 36) ONSAGER, L., KIM, S.
J. Phys. Chem. 61 (1957) 215
- 37) LEE, W., WHEATON, R.
J. Chim. Phys. 74 (1977) 689
- 38) LEE, W., WHEATON, R.
J. C. S. Faraday II 74 (1978) 743
- 39) LEE, W., WHEATON, R.
J. C. S. Faraday II 74 (1978) 1456
- 40) GURNEY, R.W.
Ionic Processes in Solution, Dover, NY (1953)
- 41) SPIRO, M.
J. Chem. Educat. 33 (1956) 464

- 42) MARX, G.
Habilitationsschrift, FU-Berlin (1969)
- 43) VOLF, V.
in: Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie,
Erg.-werk Bd.8, Transurane, Teil A 2, 402
Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1973)
- 44) SEIDEL, A.
Chem. Ztg. 99 (1975) 370
- 45) SEIDEL, A.
Chem. Ztg. 101 (1977) 248
- 46) GARDEN, N.B.
Report on Gloveboxes and Containment Enclosures,
TID-16020 (1962)
- 47) BUNDESGESETZBLATT
Strahlenschutzverordnung (Okt. 1976, rev. Jan. 1977)
- 48) WALTON, G.N.
Gloveboxes and Shielded Cells, London (1958)
- 49) BARNEY, G.S.
J. Inorg. Nucl. Chem. 39 (9) (1977) 1665
- 50) TALLENT, O.K., MAILLEN, J.C.
Nuclear Technology 32 (1977) 167
- 51) LINDNER, L., v.BAECKMANN, A.
KfK-Bericht 701 (1967)
- 52) TALLENT, O.K., MAILLEN, J.C.
Nuclear Technology 34 (1977) 416
- 53) CVJETICANIN, D.
J. Chromatogr. 46 (1970) 326
- 54) RYAN, J.L., WHEELWRIGHT, E.J.
Ind. Eng. Chem. 51, 1 (1959) 60
- 55) RYAN, J.L.
J. Phys. Chem. 64 (1960) 1375

- 56) JAMES, D.B.
J. Inorg. Nucl. Chem. 25 (1963) 711
- 57) HANDSCHEUH, J.W.
HW-Report 66441
- 58) HARDY, C.J.
in: HW-Report 66441, 357
- 59) DORFNER, K.
Ionenaustauscher, 3. Aufl.,
Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 1970
- 60) FARIS, J., BUCHANAN, R.F.
Progress in Nucl. Energy Ser. IX,
Analytical Chem. Vol. 6,
Pergamon Press (1966) 147
- 61) ROBERTS, F.P.
US-AEC Report HW-59032 (1959)
- 62) ISAACSON, R.E., JUDSON, B.F.
I u. EC Process Design and Development,
Vol. 3, No. 4 (1964) 296
- 63) DUCKWORTH, J.P., MICHELS, L.R.
I u. EC Process Design and Development,
Vol. 3, No. 4 (1964) 302
- 64) DUCKWORTH, J.P., LARIVIERE, J.R.
I u. EC Process Design and Development,
Vol. 3, No. 4 (1964) 306
- 65) POE, W.L., JOYCE, A.W., MARTENS, R.I.
I u. EC Process Design and Development,
Vol. 3, No. 4 (1964) 314
- 66) BURNEY, G.A.
I u. EC Process Design and Development,
Vol. 3, No. 4 (1964) 328
- 67) LEARY, J.A.
Ind. Eng. Chem. 51 (1959) 27

- 68) HAMAKER, J.W., KOCH, C.W.
A Study of the Peroxides of Plutonium,
in: Seaborg, G.T., Katz, J.J., Manning, W.K.,
The Transuranium Elements, NNES IV, 14 B,
Mc Graw-Hill Book Co., Inc., NY, 1949
- 69) MILYUKOVA, M.S.
Analytical Chemistry of Plutonium,
Jerusalem (1967) 193/202
- 70) CORPEL, J., REGNAUD, F.
Anal. Chim. Acta 27 (1962) 36
- 71) JANDER, J., JAHR, K.F., KNOILL, H.
Maßanalyse, de Gryter-Verlag (1973) 51,316
- 72) FOREMAN, SMITH
J. Chem. Soc. (1957) 1758
- 73) KABANOVA, O.L., DANUSCHENKOVA, M.A., PALEY, P.N.
Anal. Chim. Acta 22 (1960) 66
- 74) MILNER, C.W.C., WOODHEAD, J.L.
Analyst 81 (1956) 427
- 75) BOASE, D.G., FOREMAN, J.K., DRUMMOND, J.L.
Talanta 9 (1962) 53
- 76) BROWN, W.B., ROGERS, D.R., HERSHAD, E.A., AMOS, W.R.
Analytical Chemistry 35,8 (1963) 1000
- 77) MERK, E.
Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit
Titriplex, Darmstadt
- 78) LEDERER, C.M., SHIRLEY, V.S.
Table of Isotopes, 7. Aufl.,
John Wiley & Sons, Inc., NY, 1978
- 79) ZADDACH, G.
Katalog von Ge(Li)- γ -Spektren, KFA (1979)
- 80) IAEA
Spezifikationen für γ -Standards, Wien (1967)

- 81) DRESSLER, P., ERTEL, D.
KfK-Bericht 2727 (1979)
- 82) HABICHT, W., DRESSLER, P., ERTEL, D.
KfK-Bericht 2780 (1979)
- 83) SCHÜTTELKOPF
Privatmitteilung, KfK-Ass/Ch (1979)
- 84) SMIRNOV-AVERIN, A.P., KOVALENKO, G.S.,
ERKOLAEV, N.P., KROT, N.N.
J. Anal. Chem. USSR 21 (1966) 62
- 85) ERTEL, D., DRESSLER, P.
KfK-Bericht 2725 (1979)
- 86) SCHMIEDER, H., KUHN, E., OCHSENFELD, W.
KfK-Bericht 1306 (1970)
- 87) VOGG, H.
KfK-Bericht 622 (1967)
- 88) JANDER, G., JAHR, K.F., KNOLL, H.
Maßanalyse, de Gryter-Verlag (1973) 79
- 89) NITSCHKE, H.
Dissertation, FU-Berlin (1980)
- 90) MOSS, J.H.
U.K. Report AERE-R 3124 (1960)
- 91) KOLTHOF, M., BELCHER, R.
Volumetric Analysis III, Interscience Publishers,
NY, (1957)
- 92) BÄHR, W., THIELE, D.
KfK-Bericht 499 (1966)
- 93) SCHMIEDER, H., KUHN, E.
Talanta 16 (1969) 691
- 94) DAMIEN, N., CAUCHETIER, Ph.
Anal. Chim. Acta 41 (1968) 483
- 95) DAMIEN, N., CAUCHETIER, Ph.
Z. Anal. Chem. 247 (1969) 337

- 96) PTLUG, J.L., MINER, F.L.
Anal. Chim. Acta 23 (1960) 362
- 97) THIELE, D., BÄHR, W.
KfK-Bericht 1133 (1970)
- 98) CONSTANZO, D.A., BIGGERS, R.E., BELL, J.T.
J. Inorg. Nucl. Chem. 35 (1973) 609
- 99) BELL, J.T., CONSTANZO, D.A., BIGGERS, R.E.
J. Inorg. Nucl. Chem. 35 (1973) 623
- 100) BELL, J.T., COLEMAN, C.F., CONSTANZO, D.A.,
BIGGERS, R.E.
J. Inorg. Nucl. Chem. 35 (1973) 629
- 101) LIND, J.E., ZWOLENIK, J.J., FUOSS, R.M.
J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 1557
- 102) JUSTICE, J.-C.
J. Chim. Phys. 65 (1968) 353
- 103) BRAUNER, H.
Diplomarbeit, IAAC der FU-Berlin (1971)
- 104) HAASE, R., SAUERMAN, P.F., DUECKER, K.H.
Z. Phys. Chem. N.F. 46 (1965) 129
- 105) LANDOLT-BÖRNSTEIN
Zahlenwerte und Funktionen aus der Physik,
Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik,
6. Aufl., Bd. 2, Teil 7, Springer-Verlag (1960)
- 106) ARNDT, F., MARX, G.
Z. Naturforsch. 36a (1981) 1019
- 107) ARNDT, F., MARX, G.
in: Nukleare Entsorgung, Band 1 (1981) 159
Verlag Chemie, Weinheim
- 108) HINDMAN, J.C.
in: Seaborg, G.T., Katz, J.J.
The Actinides Elements, N.N.E.S. IV, 14-A, 362,
Mc Graw-Hill Book Co., NY, 1954

- 109) CLEVELAND, J.M.
Coordin. Chem. Rev. 5 (1970) 101
- 110) ALLARD, B., KIPATS, H., LILJENZIN, J.O.
J. Inorg. Nucl. Chem. 42 (1980) 1015
- 111) CASSOL, A., MAGON, L., TOMAT, G., PORTANOVA, R.
Inorg. Chem. 11,3 (1972) 515
- 112) MOSKVIN, A.I.
Radiokhimiya 13,5 (1971) 681
- 113) MUSANTE, Y., PORTHAULT, M.
Radiochem. Radioanal. Letters 15, 4-5 (1973) 299
- 114) CASSOL, A., MAGON, L., PORTANOVA, R., TONDELLO, E.
Radiochim. Acta 17 (1972 b) 28
- 115) SCHEDIN, U.
Acta Chem. Scand. 25,2 (1971) 747
- 116) KREVINSKAIA, Y.YE.
Radiokhimiya 1 (1960) 238
- 117) BAES, Ch.F., MESMER, R.E.
The Hydrolysis of Cations, Wiley, Toronto, 1976
- 118) LAHR, H., KNOCH, W.
Radiochim. Acta 13,1 (1970) 1
- 119) JOST, W.
Diffusion in Solids, Liquids, Gases,
Academic Press Inc., Publishers, NY (1952) 139
- 120) LEE, W.H., WHEATON, R.J.
J. Phys. Chem. 82,5 (1978) 605
- 121) BISCHOFF, H.
Z. Phys. Chem. N.F. (1983), in Vorbereitung
- 122) BESTANPOURI, A.
Dissertation, FU-Berlin (1978)
- 123) LÖRCHER, W.
Staatsexamensarbeit, IAAC der FU-Berlin (1979)

- 124) MARX, G., WITTKÉ, W.-D.
Z. Naturforsch. 32a (1977) 186
- 125) BISCHOFF, H.
Privatmitteilung, FU-Berlin (1985)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Forschungsgruppe Radiochemie des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Marx meinen besonderen Dank für das interessante Thema, für die Betreuung der Arbeit sowie für die zahlreichen eingehenden Diskussionen aussprechen.

Herrn Dr. H. Bischoff danke ich für die Überlassung der Rechenprogramme.

Herrn D. Wille möchte ich für seine **große Unterstützung** bei der praktischen Durchführung der Arbeiten danken.

Dem BMFT danke ich für die finanzielle Förderung der Forschungsarbeit.

LEBENS LAUF

- 28.04.1951 geboren als Sohn des Ing. grad. Fred Arndt und seiner Ehefrau Ursula, geb. Rohde, in Berlin
- 1957 - 1963 Besuch der Grundschule in Berlin
- 1963 - 1970 Besuch des Herder-Gymnasiums (math.-naturw. Zweig) in Berlin
- 12.01.1970 Abitur
- 1970 - 1972 Apothekerpraktikum in der Columbus-Apotheke in Berlin-Charlottenburg
- 01.04.1972 Beginn des Chemiestudiums an der Freien Universität Berlin
- 1972 Heirat
- 1975 Diplomvorprüfung
- 1979 Diplomhauptprüfung
Abschluß der Diplomarbeit "Bestimmung der UO_2 -Komponente im System Uranylchlorid/
n-Propanol bei 25°C als Beitrag zur Untersuchung des Transportverhaltens von Actiniden in nichtwässrigen Medien" in der Forschungsgruppe Radiochemie des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der FU Berlin bei Herrn Prof. Dr. G. Marx
Beginn der Dissertation am selben Ort unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Marx
- 1978 - 1979 Studentischer Tutor am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der FU Berlin
- 1979 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am selben Ort
- 1980 Bestellung zum stellvertretenden Strahlenschutzbeauftragten am o.g. Institut

